ÖFVERSIGT

AF

FINSKA VETENSKAPS-SOCIETETENS

FÖRHANDLINGAR.

LVII.

1914—1915.

A. MATEMATIK OCH NATURVETENSKAPER.



HELSINGFORS 1915.

HELSINGFORS CENTRALTRYCKERI OCH BOKBINDERI AKTIEBOLAG

INNEHÅLL:

13. Redogörelse för fortgången af de astrofotografiska arbetena å observatoriet i Helsingfors under tiden Juni 1913 till Maj 1914, af ANDERS DONNER.
14. Die Einwirkung von Ammoniak auf Acetaldehyd und Chloral, von OSSIAN ASCHAN.
15. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen aus Petroleum mit Terpentin und aus Benzol mit Rizinusöl, von YRJÖ WÄISÄLÄ. (Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 24. Leitung: Prof. Dr. HJ. TALLQVIST.)
16. Widerstandsmessungen an Kohlenstäben bei verschiedenen Temperaturen, von ARVO MUSTALA. (Mitteilungen a. d. phys. Lab. d. Univ. Hels. N:o 25.)
17. Bestimmung der Verdünnungswärme für $NaNO_3$-Lösungen, von ARMAS STÅHLBERG. (Mitteilungen etc. N:o 26.)
18. Über die innere Reibung von Lithium-, Rubidium- und Caesiumsulphatlösungen, von EMMI TUUHA. (Mitteilungen etc. N:o 27.)
19. Untersuchungen über die Absorption der Röntgenstrahlen, von V. J. KALLIO und KALLE WÄISÄLÄ. (Mitteilungen etc. N:o 28.)
20. Zur Kenntnis des Absorptionsvermögens des Erdbodens, von BERTEL GEITLIN.
21. Bestimmungen des Ammoniakgehaltes im Wasser der Finnland umgebenden Meere. Orientierende Untersuchung, von KURT BUCH.
22. R. C. Tolman's »Prinzip der Ähnlichkeit» und die Gravitation, von GUNNAR NORDSTRÖM.
23. Bidrag till kännedomen om bildningsmöjligheterna för bicykliska system med en fyr-ring, av G. J. ÖSTLING.
24. The melting and boilingpoints of metalloidsulphide-, selenide- and tellurideminerals, by L. H. BORGSTRÖM.
25. Note sur le spectre de la couronne solaire intérieure, observé à Kumlinge, Finlande, pendant l'éclipse totale du soleil le 21 août 1914, par R. FURUHJELM.
26. Chromosomenstudien an Mischlingen, von HARRY FEDERLEY.
27. Der untere Kehlkopfnerv und der N. recurrens in zwei menschlichen Varietäten, von YRJÖ KAJAVA. (Aus dem





Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 1.

Om tertiär pinenhydroklorid.

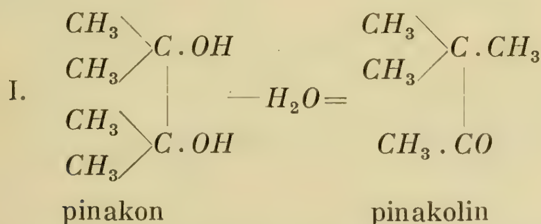
Ett bidrag till pinakolinomlagringens kemi.

Af

Ossian Aschan.

(Inlämnad den 21 Sept. 1914; tryckt den 11 dec.)

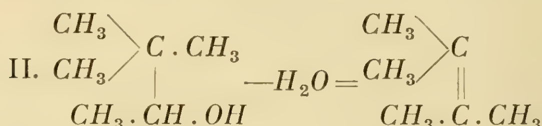
Som bekant förstår man med »*pinakolinomlagring*» i vanlig bemärkelse den egendomliga, under förändring af bindningssättet inom kolkärnan skeende atomförskjutning, som äger rum då de ditertiära α-glykoler, hvilka kallas *pinakoner* och som i följande formel äro företrädda genom sin enklaste representant, vid invärkan af vattenafspjälkande agenser öfvergå i det slag af monoketoner, som benämnas *pinakoliner:*



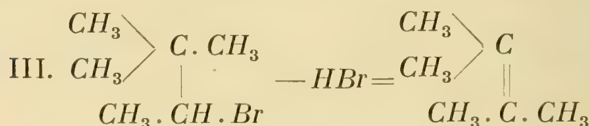
Vid denna öfvergång af en envärd kolväterest från den ena kolatomen i den substituerade etylenglykolen till den andra uppträda icke fria valensenheter, hvilket framgår däraf, att några sådana hartsartade, mörkfärgade konden-

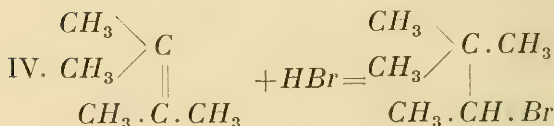
sationsprodukter icke bildas, hvilka vanligen vid de organiska reaktionerna känneteckna afspjälkningen af brottstycken med fria valenser. Vid pinakolinomlagringen *glida* således vissa kolatomer, och som det synes utan svårighet, *från det ena läget in i det andra.*

Med detta slag af reaktioner nära besläktade äro några andra omlagringsreaktioner, bland hvilka till först må nämnas den i omvänd riktning skeende förflyttningen af en kolväterest från en kvaternär kolatom till en närbelägen sekundär. Denna omlagring äger rum i sin enklaste form, då den ur pinakolin vid reduktion erhållna pinakolinalkoholen afspjälker vatten:[1])



Vidare höra hit de omlagringsreaktioner, som å ena sidan inträda, då pinakolinalkoholens halogenetrar genom invärkan af baser afspjälka halogenväte (formel III), och å den andra,[2]) då omvändt en anlagring af halogenväte till de därvid bildade omättade kolvätena försiggår (formel IV):





Äfven i de sistnämnda fallen sker omlagringen synbarligen utan att fria valenser uppträda.

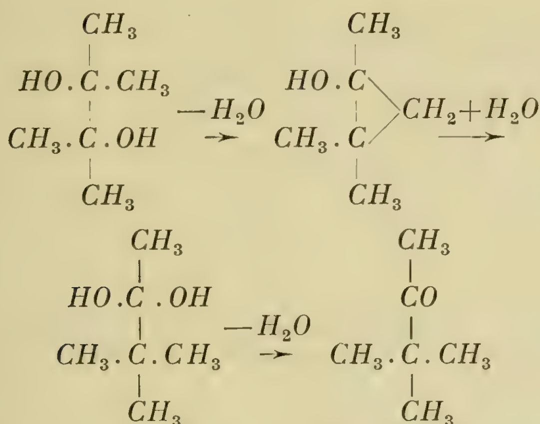
---

[1]) Jfr. *Zelinsky* och *Zelikow*, Ber. d. d. chem. Ges. *34*, 3249 (1901).

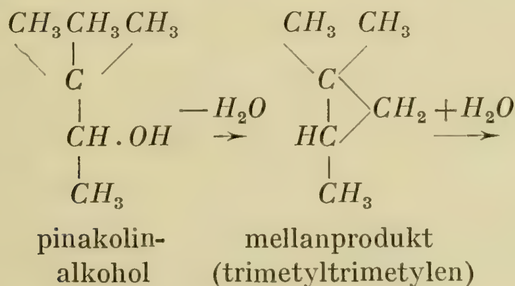
[2]) *Couturier*, Ann. chim. phys. [6] *26*, 470 (1892).

Det synes påkalladt att tillägga det väl begränsade gebitet, som bildas af de nära besläktade reaktionerna I—IV, en särskild beteckning, och lämpligast torde vara att utsträcka den hittills till reaktionslikheten I begränsade benämningen *pinakolinomlagring* till hela detta område.

Man har tidigare försökt förklara pinakolinomlagringen genom att i särskilda fall antaga, att föreningar med ringformig bindning intermediärt bildas; så åskådliggör t. ex. Zelinsky[1]) förvandlingen af pinakon i pinakolin (formel I ofvan på följande sätt:



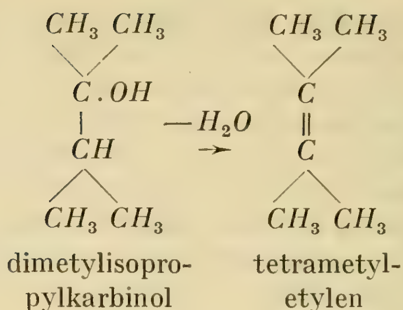
Likaså har samma forskare sökt återföra bildningen af tetrametyletylen ur pinakolinalkohol till en intermediär mellanprodukt med ringformig kärna, som senare åter uppspjälkes:



pinakolin-alkohol — mellanprodukt (trimetyltrimetylen)



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. *34*, 3251 (1901); jfr. *Klinger* och *Lonnes*, ibid. *29*, 2160 (1896).



Dylika antaganden äro likväl osannolika redan på den grund, att den i mellanprodukterna i så fall uppträdande trimetylenringen alltid uppvisar en stark spänning i molekylen och följaktligen icke torde kunna bildas t. ex. vid invärkan af ett så föga kraftigt reagens som oxalsyra på pinakolinalkohol. Därtill kommer, att man hittils ej lyckats i något enda fall påvisa dylika mellanprodukter, t. ex. 1.1.2-trimetyltrimetylen i ofvananförda exempel. Då Zelinsky och Zelikow[1]) i senast formulerade fall sökte påvisa 1.1.2-trimetyletylen i reaktionsprodukten, utföll försöket negativt, ehuru motsatsen icke bort bereda nämda forskare särskild svårighet, då de kort förut på annan väg hade framställt kolvätet. Detta hade därvid visat sig vara relativt beständigt, så att dess uppspjälkbarhet genom addition af vatten, hvarigenom det hade kunnat undgå uppmärksamheten, icke synes vidare sannolik.

I pinakolinomlagringen af vissa kolkärnor föreligger således ett af de många under senare tid observerade fall inom organiska kemin, i hvilka man icke vidare kommer tillrätta med den ur strukturläran härledda öfliga föreställningen om ett oföränderligen bestående valensvärde hos kolatomerna samt om å desamma oförryckbart lokaliserade valensenheter. Otillräckligheten hos de på dessa ur valensläran härledda strukturföreställningarna framträda bl. a., för att nämna några viktigare exempel, i omöjligheten att med vanliga strukturformler kunna på ett tillfredställande sätt angifva

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. *34*, 2857 (1901).

bindningssättet i benzolens och andra »aromatiska» ämnens kärna, i existensen af trifenylmetyl och dess analoger, i enol- och ketodesmotropin, i den W a l d e n'ska omlagringen o. s. v. Att orsakerna till och möjligheten för pinakolinomlagringen så länge blifvit oförklarade, beror på en bristande plasticitet i våra strukturföreställningar, på grund hvaraf vi hittills endast motvilligt, steg för steg, uppgifvit föreställningen, att den disponibla affiniteten under alla skeden af en reaktion eller under samtliga rörelsefaser hos ett bestående system måste vara oföränderligt lokaliserad i vissa valenscentra på atomernas yta.

Det har varit reflexioner af detta slag, som hos mig framkallat en önskan att närmare undersöka de särskilda faserna hos pinakolinomlagringen, hvars egendomliga förlopp karaktäriserar denna reaktion såsom abnorm. Då sådana reaktioner vida mer än de normala synas kunna tjäna till underlag för en riktigare uppfattning om affinitetsförhållandena, så erbjuda de ett stort intresse.

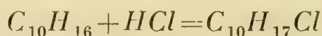
En fråga som till först måste afgöras var den, *huruvida öfvergångsprodukter uppträda vid pinakolinomlagringen.* Såsom redan anfördes, har man förgäfves sökt påvisa dylika vid pinakonernas omlagring i pinakoliner (formel I å sid. 1), och härtill inskränker sig, såvidt jag känner, frågans tidigare experimentella behandling. Enligt ännu opublicerade egna försök, som redan för ett par år sedan företogos i gemenskap med studeranden U n o A. N y b e r g, lyckades det ej häller med säkerhet att inom fettserien upptäcka några mellanprodukter vid de med II, III och IV betecknade slagen af pinakolinomlagring (jfr. sid. 2). Därför vände jag mig till analoga reaktioner hos alicykliska föreningar, vid hvilka beständigheten inom de tidigare bildade reaktionssystemen måhända kunde vara större. I själfva värket äro olika slags pinakolinomlagringar icke ovanliga inom denna grupp, — jag behöfver endast påminna om öfvergångarna mellan kamfen- och kamferföreningar och omvändt. Härvid deltaga *ringens kolatomer* i omlagringen, hvarjämte inträdande förändringar i kolkärnans struktur

hos de icke sällan *optiskt aktiva alicykliska föreningarna* äro lättare att iakttaga och påvisa.

Som första objekt för studiet valdes pinens öfvergång i pinenhydroklorid. Denna af *Kindt* för mera än 100 år sedan upptäckta reaktion är visserligen så allmänt känd och så ofta upprepad, därjämte sedan c:a 12 år tillbaka i stor skala tekniskt utnyttjad för kamferns konstgjorda framställning, att utsikterna för att här påfinna någonting nytt à priori tycktes vara föga gynsamma. Men äfven här besannades en ofta förut gjord erfarenhet, att de äldsta och som det kunde synas sterilaste områdena icke sällan gifva rikligare lön för mödan. I själfva värket erbjuda de erhållna resultaten ett betydande intresse också oberoende af det planlagda arbetet.

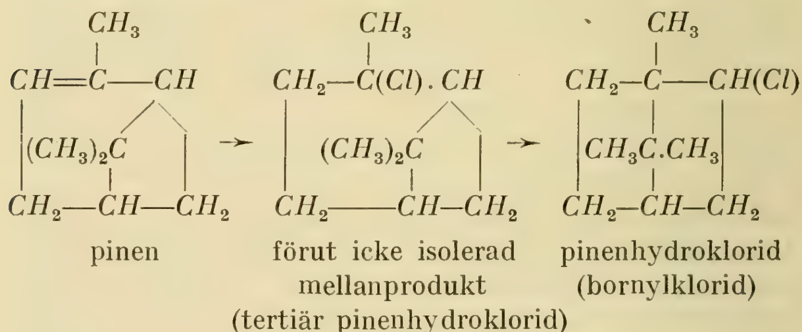
1. *Reaktionsgången vid pinenhydrokloridens bildning.*

Föreliggande reaktion



$$C_{10}H_{16} + HCl = C_{10}H_{17}Cl$$

är, såsom af de fastställda strukturformlerna för utgångsmaterialet och produkten framgår, en pinakolinomlagring enligt formeltypen IV (se ofvan):

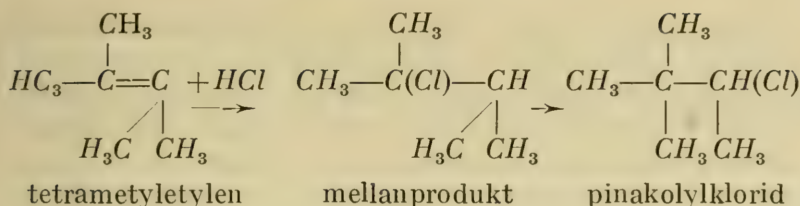


pinen — förut icke isolerad mellanprodukt (tertiär pinenhydroklorid) — pinenhydroklorid (bornylklorid)

Härvid har jag tidigare[1]) fäst uppmärksamheten. Likheten blir mera framträdande, om man nedan angifver motsvarande omlagring i hexanserien på följande analoga sätt:

---

[1]) Annalen der Chemie *387*, 29 (1912).



Den tidigaste antydningen om att mellanprodukter existera vid en pinakolinomlagring gjordes år 1906, då jag var syss elsattmed undersökningen af det enligt W a l l a c h [1]) ur pinennitrosochlorid genom upphettning med anilin syntetiskt framstälda, *inaktiva pinenet.* Då jag vid c:a —15° inledde torkad klorvätegas i detta kolväte, stelnade produkten icke, ehuru 1 mol af gasen upptagits. Först sedan kärlet uttagits från köldblandningen och dess innehåll småningom nådde rumtemperatur, inträdde en spontan uppvärmning som trots den ringa substansmängden af c:a 20 g steg till 40 *à* 45°. Den erhållna bornylkloriden eller vanliga pinenhydrokloriden bildades därför synbarligen i tvänne faser: under den ena skulle en labil endotermisk förening ha uppkommit, hvilken efteråt omlagrades under afgifvande af värme. Då jag i sammanhang härmed upprepade försöket med vanligt aktivt pinen, kunde samma företeelse icke observeras, utan af okänd anledning erhölls direkt bornylklorid. Emellertid fann jag, då försöken numera 8 år senare ånyo upptogos, att samma företeelser som hos inaktivt pinen upprepade sig under vissa betingelser, hvilka hufvudsakligen synas vara beroende af att materialen äro torra. T. o. m. under användning af hundra gram och däröfver vid samma försök erhålles till först en relativt lättflytande produkt som, befriad från öfverskjutande klorväte genom att leda torr luft genom densamma, visade följande klorhalt:

0,1656 *g* substans gaf enligt C a r i u s 0,1392 g *AgCl:*
Beräknade för $C_{10}H_{17}Cl$: 20,58 % *Cl:* funna 20,54 %.

---

[1]) Annalen der Chemie *252*, 132 (1889): *258*, 343 (1890).

Nu är det bekant, att klorväte i fuktigt tillstånd kan öfverföra pinen i dipentenmonohydroklorid, som äger samma sammansättning samt också är flytande. Likväl kan denna förening icke föreligga här, emedan särskild omsorg lagts på klorvätets torkning, hvarom mera längre fram. Redan vid de första nya försöken upprepades den tidigare erfarenheten med den ur inaktivt pinen erhållna produkten. Får denna någon tid stå vid vanlig temperatur, så inträder inom kort självuppvärmning, som vid en använd pinenmängd af 100—200 g kan stegras ända till 70°. Efter afsvalnandet stelnar massan till en styf gröt, som till 75 *à* 80 % består af den vanliga fasta bornylkloriden. Ett ur alkohol omkristalliseradt prof visade nämligen smältpunkten 125—126° och andra egenskaper — snöliknande kristallagregat, seg konsistens och lukten — som tillkomma denna förening. Vid uppblandning med på vanligt sätt ur pinen framstäld bornylklorid bibehåller sig smältpunkten oförändrad.

Utom genom den under stark värmeutveckling skeende omlagringen karaktäriseras den primärt uppträdande produkten däraf, att *klorväte åter med lätthet afspjälkes ur densamma, något som vanlig pinenhydroklorid (bornylklorid) icke visar.* Inför man den förstnämnda, nyss beredd, i ett öfverskott af alkoholiskt kali af bestämd halt och därefter upphettar några timmar till kokning, så finner man att titern blifvit betydligt svagare. Häröfver utfördes till en början tiotals olika bestämningar, af hvilka blott följande må anföras.

1) Till 50 g pinen leddes vid c:a —15° klorväte, hvaraf upptogs $11{,}9$ g eller 91 % af den mot 1 mol *HCl* svarande mängden. Efter kokning af $3{,}34$ g af produkten med öfverskjutande $0{,}5067$-normalt alkoholiskt kali och återtitrering af detsamma, befanns att profvet neutraliserat $17{,}65$ cm³ däraf; detta visar att $50{,}8$ % af hela den ursprungligen till pinenet adderade klorvätemängden blifvit afspjälkt. Profvet bestod därför till något mer än hälften af lätt förtvålbar hydroklorid.

2) Af 50 g pinen upptogs en annan gång $11{,}1$ g klorväte, utgörande 86 % teoretiskt upptagbar mängd. $2{,}16$ g af pro-

dukten neutraliserade vid kokning med ett öfverskott af 0,5067-normalt alkoholiskt kali 13,5 % däraf, utgörande 63,5 % af hela den ursprungligen adderade mängden *HCl*, som således afspjälkts. Andra med större omsorg utförda senare försök visa, att den färska flytande produkten innehåller vida mera, ända till 70—80 % med baser lätt sönderdelbar hydroklorid.

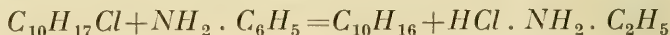
Upplysningsvis meddelas, att ur pinen erhållen bornylklorid med smältpunkten 125—126° efter flere timmars kokning endast afgifver minimala mängder klorväte. Den råa bornylkloriden, som erhålles t. ex. vid rumvärme, innehåller visserligen 10—15 % andra, vid upphettning med alkoholiskt kali sönderdelbara klorider (hufvudsakligen dipenten- eller limonenmonohydroklorid), och uppgår den vid användning af torra materialier uppträdande mängden af dylika hydroklorider nästan aldrig till mer än 20 *à* 25 %. Således kan den nya produktens invärkan på alkoholiskt kali ej gärna till mera än en mindre del bero på att nämda hydroklorider kunde föreligga, utan den påvisade hufvudmängden af de sålunda sönderdelade hydrokloriderna är en hittils obekant produkt, såsom äfven redan framgått af den själfinträdande värmeutvecklingen.

Af de i de två angifna exemplen framgående talen kan vidare den slutsats dragas, att de undersökta profven till 49,2 % resp. 36,5 % bestodo af vanlig genom alkoholiskt kali icke sönderdelbar pinenhydroklorid. Vid senare försök erhöllos, såsom redan antyddes, vida mindre mängder däraf. Bornylkloriden isolerades också i fast form från kaliluten vid utspädning och destillation med vattenånga; efter omkristallisering visade den smältpunkten 125—126°. Häraf följer, att redan genast efter klorväteadditionens slutförande en viss mängd af den sistnämda kan uppvisas i den nya produkten, äfven om den till en betydlig del förblifvit oförändrad. Samtidigt som denna bildas, undergår den således långsamt en omlagring i vanlig hydroklorid (bornylklorid). Hastigheten hos denna reaktion är emellertid betydligt nedsatt vid en temperatur af c:a —15°, medan själfva den primära additionen vid denna temperatur förlöper vida hastigare. Men såsom förberedande försök visat, synes omlag-

ringshastigheten redan vid 0° öfverväga den primärt skeende additionen. Då omlagringen dessutom är förenad med en stark värmeutveckling, är det så mycket mindre möjligt att vid sistnämda temperatur erhålla primärt bildad hydroklorid.

Af det ofvanstående framgår, att denna nya produkt, åtminstone icke vid en med vanliga medel åstadkommen temperaturnedsättning, kan erhållas fullständigt ren, d. v. s. fri från bornylklorid. Likväl kan man bilda sig en viss uppfattning om dess egenskaper. I motsats till den vanliga bornylkloriden ur pinen, som äger endast svag och något kamferartad lukt, utmärker sig den förstnämnda genom en egendomlig stickande lukt, och dess ångor angripa näsans slemhinnor. I ett lågt vakuum synes den vara mindre benägen för omlagring än vid vanligt lufttryck, ty den är vid 6—8 mm delvis flyktig vid 85—90°, men afgifver den härvid redan något klorvätegas, så att destillatet är rökande. Likväl saknar man här garantier för att den nya produkten i oförändrad form föreligger. Destillatet innehåller dessutom alltid något fast pinenhydroklorid, som utkristalliserat. Affiltreras den sistnämnda, så synas vid en ny vakuumdestillation åter nya kvantiteter däraf bildas.

Införes den nyssberedda flytande pinenhydrokloriden utan att den fått uppvärmas, i sin egen vikt afkyldt anilin, så inträder inom kort en under själfuppvärmning fortgående reaktion, vid hvilken temperaturen kan stegras till 60 *à* 80° och ännu högre, om c:a 100 g pinenhydroklorid deltager i omsättningen. Då fast pinenhydroklorid först vid långvarig kokning med öfverskjutande anilinmängder vid c:a 180° långsamt afgifver klorväte, så kan den observerade reaktionen icke bero på att den sistnämnda föreningen förefinnes i den påvärkande hydrokloriden och att anilinet redan vid vanlig eller af reaktionen spontant förhöjd temperatur skulle spjälka densamma enligt formeln:



$$C_{10}H_{17}Cl + NH_2 \,.\, C_6H_5 = C_{10}H_{16} + HCl \,.\, NH_2 \,.\, C_2H_5$$

I denna riktning äger emellertid den under värmeutveckling skeende omsättningen rum. Detta framgår af att massan

efter reaktionens slut stelnar till en af anilinhydroklorid bestående nästan fast massa, isynnerhet om reaktionen förfullständigas genom att hålla reaktionskärlet därefter insänkt i kokande vattenbad. Följaktligen utgöres produkten, till den del den sönderfaller, af en annan hydroklorid.

2. *Terpenernas regenererande.*

Ett särskildt intresse erbjöd undersökningen af de under ofvan formulerade sönderdelning bildade terpenerna. Följande orienterande försök utfördes:

Ett prof af 100 g vattenfritt pinen, hvars polarisation i 1-dm-rör vid 18° utgjorde $\alpha_D = +25{,}5°$, mättades under stark omrörning vid en temperatur af —12 till —15° med torrt klorväte, hvaraf under c:a 6 *h* upptogs 26 g. Som additionskatalysator användes 5 g absolut eter. Produkten uppblandades genast efter slutad behandling med 120 g anilin, hvarvid temperaturen inom kort steg till 67°. Efter kallnandet fick massan stå öfver natten och upphettades därefter under 4 *h* i vattenbad. Den nästan fasta massan löstes i minsta möjliga mängd vatten, 60 g isättika tillsattes för att binda öfverskottet af anilin, och det hela destillerades med vattenånga, tills det i förlaget samlade oljeskiktet ungefär motsvarade fem volymer samtidigt kondenseradt vatten. Oljan afseparerades, försattes med c:a 100 cm³ 5-till 10-proc. svafvelsyra, tvättades med soda samt 2 ggr med rent vatten och torkades med klorkalcium. De erhållna terpenerna jämte något jämväl öfverdestillerad fast pinenhydroklorid vägde därefter 70 g. De fraktionerades ur en *Ladenburg*-kolf med tre kulor. Sedan en mindre mängd eter afgått, steg temperaturen raskt till 159°, hvarefter följande fraktioner upptogos under första hvarfvet:

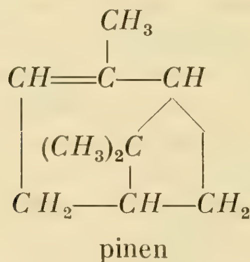
1)	159—165°	31,5 g
2)	165—172°	11,5 »
3)	172—180°	6,5 »
4)	180—190°	8,0 »
	Återstod	11,0 »
		68,5 g

Vid andra hvarfvet uppsamlades följande fraktioner:

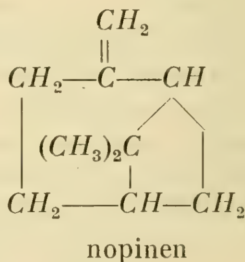
1 a)	156—159°	16 g
2 a)	159—165°	18 »
3 a)	165—172°	8 »
4 a)	172—180°	7 »
5 a)	180—190°	4 »
	Återstod	15 »
		68 g

Återstoden från hvardera destillationen stelnade och befanns bestå af vanlig pinenhydroklorid, som enligt ofvan relaterade erfarenheter synbarligen förefunnits färdig bildad i den råa hydrokloriden redan före behandlingen med anilin.

De ofvan anförda försöken och några andra därtill, vid hvilka jag biträdts af min privatassistent hr T. A. Siitonen, voro emellertid endast af förberedande natur och måste upprepas under andra betingelser. Detta arbete har på ett i allo tillfredställande sätt blifvit utfördt af studeranden J. Alfthan, som med intresse och stor energi biträdt mig vid de nya, i större skala utförda försöken. Dessa hafva till föremål haft *pinen* af olika optisk aktivitet och proveniens äfvensom *nopinen*, pinenets strukturisomera släkting, hvars strukturformel till jämförelse med pinenets anföres här nedan:



pinen



nopinen

3. *Arbetsmetoderna.*

Vid *additionen af klorväte* till de undersökta terpenerna försattes det med natriumtråd torkade kolvätet — hvaraf

oftast användes 150 g — med 10 % af sin vikt absolut eter uti ett kärl, som var försedt med en effektiv rörare, med termometer och tvänne rör, af hvilka det ena utmynnade i vätskan och det andra bortförde öfverskjutande klorväte samt i sin yttre ända var förenadt med ett klorkalciumrör. Det hela vägdes och infördes i en köldblandning af is och koksalt, fint fördelade och väl blandade. Sedan röraren blifvit igångsatt och temperaturen hos vätskan sjunkit till inemot —20°, begynte inledandet af medels konc. svafvelsyra och fosforpentoxid torkadt och ur salmiak och konc. svafvelsyra framstält klorväte. Vid snabbare tillopp af gasen stiger temperaturen långsamt men sjunker åter, då mindre gas inledes. I allmänhet hölls den genom lämplig gasreglering mellan —10 och —15°; öfver —10° fick den ej stiga. Efter c:a 1 ½ timme vägdes kärlet för första gången. För ändamålet afstäldes gastilloppet, men det hela omrördes tills temperaturen nedgått under —15°, hvarefter kärlet uttogs, aftorkades och vägdes möjligast snabbt. Hade därvid icke åtminstone 95 % af den enligt formeln



$$C_{10}H_{16}+HCl=C_{10}H_{17}Cl$$

beräknade klorvätemängden upptagits (den sistnämnda utgörande 26 % af det använda kolvätets vikt), fortsattes i allmänhet arbetet tills detta skett. Vid god afkylning och snabb omrörning kunde 150 g pinen bearbetas under 2 timmar.

Klorvätets afspjälkning ur additionsprodukten, som utgjorde en färglös, vid låg temperatur något trögflytande olja med skarp lukt, måste ske omedelbart efter satureringen och innan produkten hunnit uppvärmas till öfver —10°, emedan i sådant fall hastigheten af dess omlagring är stadd i snabbt tilltagande. För ändamålet slogs den färdiga produkten hastigt öfver uti ungefär sin egen vikt anilin (vid användning af 150 ursprungligt kolvätet, på hvilken mängd alla följande viktskvantiteter äro beräknade, utgjorde den c:a 200 g) och omskakades därmed. Efter en kort stund begynte omsättningen spontant under stark stegring af temperaturen, i en del fall ända till öfver 80°. Då den åter begynte sjunka, stäldes den med stigrör försedda flaskan med sitt till stor

del fasta innehåll på kokande vattenbad. Efter 4 timmar tillsattes vatten under omrörning, tills anilinhydrokloriden sönderflutit, samt 93 g isättika för att binda anilinöfverskottet, hvarefter det hela destillerades med vattenånga, tills terpenerna öfvergått. Härtill erfordras i allmänhet ångan från 400—500 cm³ vatten i förhållande till 100 cm³ terpenkolväten, och afbrytes operationen lämpligen då dessa relativa volymsmängder uppskattas hafva öfvergått. I destillationskolfven kvarblifva hartser och en del af den alltid närvarande bornylkloriden (se sid. 12), medan en annan del på grund af sin rätt stora flyktighet öfverdestillerar med terpenerna.

Sedan kolväteskiktet i förlaget med 5-proc. natronlut befriats från ättiksyra, och anilin därefter aflägsnats med utspädd svafvelsyra, tvättas det med vatten, torkas med kalciumklorid och underkastas en systematisk fraktionerad destillation, den sista gången öfver natrium. Destillationen skedde med användning af ett c:a 20 cm långt och 2 cm vidt fraktioneringsrör. Följande tio fraktioner upptogos: intill 155°, hvarvid större delen kokade vid 154—155°; 155—159; 159—162°; 162—167°; 167—172°; 172—177°; 177—182°; 182—192°; 192—200° samt resten öfver 200°. Resultatet framgår af det följande.

4. *Reaktionstalen.*

Serien I. Svagt vridande d-pinen.

Det undersökta pinenet visade $d_4^{20} = 0{,}8613$, $\alpha_D = +25{,}38°$ och således $[\alpha]_D = +29{,}46$. Vid 155—156° kokade 67,4 % och vid 156—158° 32,6 %. I 300 g däraf[1]), fördelade på flere portioner, inleddes inalles 68,31 g eller endast 84,8 % *HCl*, emedan man vid några förberedande försök funnit att omlagring till vanlig pinenhydroklorid lättare ägde rum, om additionen blifvit fullständig. Senare visade sig detta försigtighetsmått vid god afkylning onödigt, dock öfverskreds

[1]) I denna serie utgjorde etertillsatsen endast 4 %.

99 % af det teoretiska värdet icke vid saturationen af pinen men väl med c:a 2 % för nopinenet (jfr. serien V.).

Vid produktens ingjutning i anilin steg reaktionstemperaturen till 59°. Den vid ångdestillationen erhållna vätskemängden utgjorde torr 275,5 g. De efter femte fraktioneringsvarfvet resulterande fraktionernas mängd samt fysikaliska egenskaper voro följande:

Fraktion	g	$^0/_0$	$d\,^{20}/_4$	α_D	$[\alpha]_D$
Under 155°	14,7	5,3	0,8602	+25,42°	+29,55
155—159°	66,6	24,2	0,8603	+26,02°	+30,21
159—162°	9,7	3,5	0,8586	+27,07°	+31,53
162—167°	11,5	4,2	0,8562	+28,52°	+33,31
167—172°	8,1	2,9	0,8534	+31,87°	+37,35
172—177°	6,9	2,5	0,8570	+33,26°	+38,81
177—182°	5,7	2,1	0,8731	+28,16°	+32,25
182—192°	5,7	2,1	0,9089	—	—
192—200°	—	—	—	—	—
öfver 200°	132,5	48,2	—	—	—

Serien II. Spanskt pinen.

Till 300 g af denna produkt med $d\,^{24}/_4 = 0,8613$; $\alpha_D = -32,44°$ och $[\alpha]_D = -37,66$, adderades 74,98 g eller 93,3 $^0/_0$ *HCl* af den teoretiska mängden. Vid anilintillsatsen steg temperaturen till 60°. Den med ånga öfverdestillerade torra produkten utgjorde 288 g. Fraktioneringens resultat var följande:

Fraktion	g	$^0/_0$	$d\,^{20}/_4$	α_D	$[\alpha]_D$
Under 155°	7,0	2,4	0,8577	—36,20°	— 42,21
155—159°	47,5	16,5	0,8602	—38,65°	— 44,91
159—162°	12,2	4,2	0,8583	—41,34°	— 48,18
162—167°	15,8	5,5	0,8552	—45,39°	— 53,10
167—172°	4,5	1,6	0,8533	—51,58°	— 60,48
172—177°	3,5	1,2	0,8585	—55,24°	— 64,37
177—182°	4,2	1,5	0,8742	—50,16°	— 57,40
182—192°	4,5	1,6	—	—	—
192 200°	1,1	0,4	—	—	—
öfver—200°	162,0	55,3	—	—	—

Serien III. Grekiskt pinen.

$d\,^{20}/_4 = 0{,}8599$, $\alpha_D = +41{,}00°$, hvaraf $[\alpha]_D = +47{,}68°$. Här föreligger således ett särdeles rent högerpinen. Klorväte inleddes på 300 g 79,54 g eller 98,8 $^0/_0$. Temperaturstegringen vid anilinbehandlingen 76°. Erhölls torrt ångdestillat 309 g, som fraktionerades:

Fraktion	g	$^0/_0$	$d\,^{20}/_4$	α_D	$[\alpha]_D$
Till 155°	4,0	1,3	0,8591	+40,86°	+ 47,56
155—159°	70,1	22,7	0,8607	+42,60°	+ 49,50
159—162°	17,3	5.6	0,8594	+46,86°	+ 54,54
162—167°	12,7	4,1	0,8572	+52,34°	+ 61,08
167—172°	10,1	3,3	0,8552	+58,32°	+ 68,22
172—177°	3,6	1,2	0,0582	+61,32°	+ 71,48
177—182°	2,3	0,7	—	—	—
182—192°	3,2	1,0	—	—	—
192—200°	0,8	0,3	—	—	—
öfver 200°	152,5	49,3	—	—	—

Serien IV. Grekiskt pinen.

Materialet var detsamma som i föregående serie, förarbetningen skiljde sig blott däri, att endast 150 g pinen denna gång användes, och att den till 96,2 % af det teoretiska värdet hydroklorerade produkten af —15° temperatur ingjöts i *i likaledes till —15° afkyldt anilin*, för att få utrönt, huruvida vid användning af anilin med den vid de tidigare försöken förefintliga c:a 30° högre rumstemperaturen en omlagring till vanlig pinenhydroklorid i högre grad ägde rum. Den självmant inträdande uppvärmningen uteblef ej häller i detta fall och steg slutligen till 55°. Efter destillationen med vattenånga utgjorde vikten för den renade och torkade produkten 134,5 g. Vid den liksom förut 5 gånger upprepade fraktioneringen visade det sig, att anilinet vid rumstemperatur icke för sin del åstadkommer den befarade större omlagringen af den primära produkten. Fraktionernas storlek blef nämligen relativt densamma, såsom af följande tal framgår:

Fraktion	*g*	%
Under 155°	5,0	3,7
155—159°	32,5	24,1
159—162°	5,5	4,1
162—167°	5,6	4,2
167—172°	4,6	3,4
172—177°	0,8	0,6
177—182°	0,5	0,4
182—192°	—	—
192—200°	—	—
öfver 200°	67,0	49,8

Serien V. Nopinen.

Kolvätet, hvars spec. vikt $d_4^{20} = 0{,}8710$, $\alpha_D = -16{,}26°$ och således $[\alpha]_D = -18{,}67$, och som kokade till 77,2 % vid 163—164° och 13,2 % vid 164—165°, var utdestilleradt ur en större mängd amerikanskt pinen. Till 150 g af nopinenet

inleddes 41,08 g klorväte, medan 40,25 g utgjorde den beräknade mängden. Vid uppblandning med anilinet steg temp. till 82°. Mängden af med vattenånga öfverdestillerad, renad och torkad produkt utgjorde 149 g, hvarå följande fraktioneringsresultat erhölls:

Fraktion	g	%	$d^{20}/_4$	α_D	$[\alpha]_D$
Under 155°	0,4	0,3	—	—	—
155—159°	21,6	14,9	0,8587	— 38,18°	— 44,46
159—162°	7,9	5,3	0,8563	— 40,48°	— 47,27
162—167°	6,1	4,1	0,8543	— 44,05°	— 51,57
167—172°	5,1	3,4	0,8541	— 48,88°	— 57,23
172—177°	2,9	1,9	0,8591	— 51,24°	— 59,64
177—182°	2,2	1,5	0,8797	— 49,16°	— 55,88
182—192°	3,2	2,2	—	—	—
192—200°	1,6	1,1	—	—	—
öfver 200°	83,0	55,7	—	—	—

6. *Undersökning af de olika fraktionerna.*

Fraktionen intill 155°.

I de olika serierna (I—IV.) med pinen till utgångsmaterial var denna fraktion, i betraktande af att pinenet ej fullständigt destillerar öfver 155°, relativt stor, i serien V, med nopinen såsom råmaterial försvinnande liten. Häraf framgår, att vid återafspjälkning af klorväte ur additionsprodukten med pinens aktiva modifikationer, *ett kolväte i mindre mängd bildas, hvilket äger lägre kokpunkt än pinenet självt.* Närmast kunde man, då en bildning af cyklen (kp. 153—154°) och af bornylen (kp. 149—150°) synes utesluten, tänka på särskilda lägre kokande fenkoner, en fråga, som dock på grund af de för en närmare undersökning disponibla mängdernas litenhet måste lämnas oafgjord. Att ett terpen i detta kolväte föreligger, framgår af följande analys af det öfver natrium fraktionerade kolvätet, hvartill användes den

ur serien II (spanskt pinen) erhållna, öfver natrium omdestillerade och vid 153—155° kokande fraktionen:

0,1527 g substans gaf 0,4960 g CO_2 och 0,1621 g H_2O.
Beräknadt för $C_{10}H_{16}$: C 88,13 %; H 11,87 %.
Funnet: C 88,57 » ; H 11,79 ».

Ett försök att genom en oxidation med kaliumpermanganat erhålla någon ledning vid bedömandet af naturens hos detta kolväte, slog fel. Till 16 g däraf och 2 g kaliumhydrat jämte vatten tillsattes, till en början under iskylning, 5-proc. kaliumpermanganatlösning i små portioner, tills affärgning ej vidare skedde, inalles 44,8 g permanganat. Efter produktens upparbetning erhölls emellertid endast en tjock, mörkbrun sirap, som ej kristalliserade.

Fraktion 155—159°.

Som kokpunkten utvisar, utgjordes denna fraktion af regeneradt kolväte med pinens kokpunkt jämte det pinen, som på grund af klorväteadditionens afsiktliga ofullständighet (sid. 13) icke deltagit i reaktionen. För fastställandet af naturen hos denna produkt var det nödigt att klargöra huru mycket fritt pinen som i de fyra serierna I—IV, kvarblifver vid reaktionens afbrytande. Detta framgår af följande tabell, som också angifver viktsmängden af fraktionen 155—159° i de särskilda fallen:

Serie	Använd pinen-mängd	Fritt pinen vid reaktionens slut		Fraktio-nen 155—159° i vikt	Icke ursprungligt pinen i fraktionen 155—159°	
		i %	i vikt		i vikt	i %
I.	300 g	15,2	45,6 g	66,6 g	21,0 g	31,6
II.	300 »	6,7	20,1 »	47,5 »	27,4 »	57,7
III.	300 »	1,2	3,6 »	70,1 »	66,5 »	94,9
IV.	150 »	3,0	5,5 »	32,5 »	26,8 »	82,4

Häraf framgår, att därest hela fraktionen 155—159° utgjordes af pinen, *mycket betydliga kvantiteter däraf hade återbildats* vid behandlingen af den nya hydrokloriden med anilin vid en 100° understigande temperatur.

För utredande af kolvätets natur var det nödvändigt att analysera fraktionen 155—159°, hvilket utfördes med den som erhållits ur serierna II, III och V. Resultatet var följande, hvarvid analyserna betecknas med de tre seriernas romerska siffror:

II.	0,2224 g	substans gaf	0,7225 g	CO_2	och 0,2330 g	H_2O;
III.	0,2119 g	» »	0,6842 g	»	» 0,2244 g	» ;
V.	0,2097 g	» »	0,6770 g	»	» 0,2192 g	» ;

Beräknadt för $C_{10}H_{16}$:	Funnet: II.	III.	V.
C 88,13 %	88,55 %	88,06 %	88,05 %
H 11,87 %	11,64 %	11,77 %	11,66 %

Då analysen V hänför sig till den ur nopinen som utgångsmaterial erhållna fraktionen 155—159°, så skall emellertid det genom sagda analys fastställda betydelsefulla faktum, att också i detta fall en betydlig mängd vid 155—159° (pinenets kokpunkt) öfvergående terpen-kolväte erhålles, icke i detta sammanhang utan först senare diskuteras.

Att sammansättningen hos den i serierna II och III erhållna fraktionen 156—159° är $C_{10}H_{16}$ visar ännu icke att pinen bildats, utan kan den bero på förekomsten af ett isomert bicykliskt terpenkolväte. För att slutligen afgöra detta, framställdes ur en del af den omsorgsfullt torkade fraktionen 155—159 i serierna II, III och V, således med desamma som analyserats, hydrokloriderna genom att försätta 10 g af hvardera profvet med 1 g absolut eter och i dem under afkylning med isvatten inleda något öfver den teoretiska mängden alldeles torr klorvätegas. Den saturerade vätskan gjöts i en liten porslinsskål och befriades från klorväte och eter i vakuum samt genom att därefter blåsa torr luft genom densamma. Den till en kristallgröt stelnade produkten filtrerades med sugpump, och såväl den fasta massan som vätskan

vägdes. Af vätskan afvägdes sedan c:a 1 g och förtvålades genom kokning under några timmar med $n/_2$-normalt alkoholiskt kali för att utröna, huru mycket beständig klorid, nämligen fast, vanlig pinenhydroklorid, (Sm. p. 125—126°), den enda hydroklorid $C_{10}H_{17}Cl$, som icke påvärkas af kalit, som förefanns i den flytande delen af den erhållna råa hydrokloriden; lösningen återtitrerades med c:a 0,5 norm. saltsyra. Dessutom utfördes två med de ofvannämnda alldeles lika blindförsök, å ena sidan med pinen, å den andra med nopinen; detta för att få jämförelsepunkter med fraktionen 155—159° från serierna II och III (utförda med pinen) samt från serien V, (utförd med nopinen som utgångsmaterial). De erhållna talen sammanföras i följande

Tabell 1.

Serie	Af frakt. 155—169° använd mängd	Upptaget HCl[1])	Fast produkt	Flytande produkt	Erforderlig $n/_2$ KOH	Till förtvålning använd flytande produkt	Bildad fast bornylklorid
II. . . .	10 g	2,69 g	4,24 g	6,94 g	3,50 cm³	1,0220 g	81,7 %
III. . . .	10 »	2,31 »	4,60 »	6,40 »	3,50 »	1,0186 »	82,7 »
V. . . .	10 »	2,02 »	3,21 »	8,46 »	4,[illegible]2 »	1,0006 »	71,8 »
Pinen . .	10 »	2,97 »	3,60 »	7,74 »	4,32 »	1,0138 »	74,8 »
Nopinen .	10 »	3,02 »	3,24 »	8,44 »	3,82 »	1,0291 »	76,8 »

Den fasta reaktionsprodukten omkristalliserades ur 86 %-tig alkohol och afskiljde sig därur som en vid torkning seg massa med den fasta bornylkloridens karaktäristiska kristallform och lukt. Äfven smältpunkten utföll, för att gälla endast engång omkristalliseradt material, i anmärkningsvärd öfverensstämmelse med den rena bornylkloridens, hvars smältpunkt jag i flertalet fall funnit vara 125—126°. De erhållna profven gåfvo ej häller någon smältpunktsdepression, då de till ungefär lika delar uppblandades med den sistnämnda:

[1]) Emedan eter till någon del förflyktigades, äro dessa tal i själfva värket icke obetydligt mindre.

Tabell 2.

Serie	Smältpunkt	Blandningens smältpunkt
II.	124—126°	125—127°
III. . . .	122—124°	124—126°
V.	122—124°	125—127°
Ur pinen .	125—127°	125—127°
Ur nopinen	124—126°	124—126°

Efter förnyad omkristallisation utfördes med den *fasta hydrokloriden* i de särskilda fallen bestämning af *vridningsförmågan i 10-procentig benzollösning*, med det i följande tabell införda resultatet. För en jämförelse anföres spec. vridningsförmågan hos den ursprungliga fraktionen 155—159° resp. för det använda pinenet och nopinenet:

Tabell 3.

Serie	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ hos den ursprungliga frakt. 155—159° l. kolvätet
II.	— 1,86°	— 21,53	— 44,94
III. . . .	+ 2,51°	+ 27,46	+ 49,50
V.	— 2,43°	— 29,79	— 47,27
Pinen . .	+ 1,35°	+ 16,34	+ 29,46
Nopinen . .	— 2,41°	— 28,18	— 18,67

Resultatet af ofvanstående bestämningar gifver anledning till följande slutsatser:

Tabellen 1 (S. 21) ger vid handen, *att fraktionen 155—159° uti serierna II och III*, i hvilka starkt vänstervridande och starkt högervridande pinen ur spanskt resp. grekiskt pinen, med resp. $[\alpha]_D$ = —37,66 och —47,68 blifvit användt, *vid behandling med torrt klorväte visar alldeles samma förhållande*

som rent pinen, som enligt min tidigare erfarenhet vid arbete i liten skala och vid icke alltför låg temperatur gifver ett utbyte å oförtvålbar hydroklorid, uppgående till c:a 75—80 %. Detta bekräftas ytterligare af kontrollprofvet med rent pinen i tabell 1, hvarvid ett utbyte därå af i rundt tal 75 % erhölls. Tabellen 2 visar, att denna oförtvålbara hydroklorid är bornylklorid, den vanliga klorväteadditionsprodukten till pinen. Slutligen framgår af tabell 3 ett resultat, som visserligen är af relativt mindre betydelse för föreliggande undersökning men som dock äger allmänt intresse för pinenkemin, nämligen att det ur de starkt aktiva pinenmodifikationerna bildas *bornylklorider, som vrida i samma riktning som utgångsmaterialet, men med en minskning af spec. vridningsförmågan till ungefär hälften.*

Fraktionen 162—167°.

Undersökningen af denna fraktion erbjöd stort intresse emedan den, äfven i de fall då pinen använts som utgångsmaterial, kunde bestå af nopinen, hvarigenom således nopinenets hittills orealiserade syntes ur pinen hade blifvit utförd.

Analysen gaf vid handen, att ett terpenkolväte föreligger. En sådan utfördes å fraktionen 162—167° af serierna II och III, vid hvilka starkt vänster- och högervridande pinen utgjort utgångsmaterialet, med följande resultat:

II. 0,2163 g substans gaf 0,6972 g CO_2 och 0,2255 g H_2O;
III. 0,2084 g » » 0,6711 g » » 0,2190 g » .

Beräknadt för $C_{10}H_{16}$:		Funnet: II.	III.
C	88,13 %	87,91 %	87,94 %
H	11,87 »	11,59 »	11,71 »

För påvisande af nopinen oxiderades 28 g af fraktionen 162—167° från de fyra första serierna uti en flaska, som innehöll 66 g $KMnO_4$, upplöst i 850 cm³ vatten samt 14 g natriumhydroxid. Flaskan utsattes i en skakningsapparat under en half timme för inverkan, hvarefter mangan-

fällningen affiltrerades från den affärgade lösningen och filtratet indunstades till kristallhud samt fick stå i isskåp öfver natten. De afskiljda kristallerna visade sig bestå af oxalsyradt kalium och natrium, hvaremot det karakteristiska svårlösliga natriumsaltet af nopinsyra, som hade bort bildas i händelse nopinen förelegat, icke uppkommit.

För jämförelses skull oxiderades 25 g nopinen, af det för hydrokloridframställningen inom femte försöksserien använda präparatet, på samma sätt som ofvan beskrifvits. Härvid isolerades natriumsaltet af nopinsyra utan hvarje svårighet, och därur vidare 2,25 g fri nopinsyra. Detta resultat visar därjämte, att nopinen värkligen föreligger i det uti serien V använda *utgångs*materialet.

Häraf framgår att *nopinen icke föreligger i fraktionen 162—167° eller åtminstone ej förefinnes däri i en mängd, som öfverstiger 5 %*, den kvantitet som jag vid användning af 28 g som utgångsmaterial för oxidationen uppskattar att kan uppvisas som nopinsyradt natrium.

Af den i serien III (ur grekiskt pinen) erhållna hithörande fraktionen mättades 1,88 g med klorväte på samma sätt som fraktionerna 155—159°, och inleddes till denna mängd 0,55 g *HCl*. Någon fast produkt erhölls icke. Analysen gaf ett resultat, som visade att en förening $C_{10}H_{17}Cl$ föreligger:

1) 0,2096 g substans gaf enligt *Carius* 0,1771 g *AgCl*,
2) 0,1947 g » » » » 0,1657 g *AgCl*;

Beräknadt för	Funnet:	
$C_{10}H_{16}Cl$:	1)	2)
Cl 21,58 %	20,92 %	21,27 %

Vid förtvålning med alkoholiskt kali under kokning motsvarade 1,0185 g hydroklorid 8,18 cm³ $n/_2$ *KOH*, således förtvålades 69,25 % däraf.

Ur fraktionen 162—167° af serierna I—IV mättades tillsammantaget 8,5 g i närvaro af absolut eter och stark afkylning, såsom vid framställningen af dessa serier är beskrifvet, med klorväte, hvaraf absorberades 3,02 g; produkten slogs omedelbart vid —15° temperatur i anilin, hvarvid genast

en hvit fällning af basens klorvätesyrade salt bildades. Oberoende häraf destillerades det hela ur en fraktioneringskolf, och det som afgick före 184° togs till vara. För att utröna om bornylklorid förefanns i återstoden, destillerades denna efter tillsats af saltsyra med vattenånga. Dock öfvergick härvid endast spår af flyktig substans. Bornylklorid, som är lätt flyktig med ånga, förefanns således icke däri. Den före 184° öfverdestillerade delen befriades från anilin, tvättades och torkades. Vid destillation af den till 5,8 g uppgående vätskemängden erhöllos följande fraktioner, hvilka dock alla vid kvalitativ pröfning visade sig vara klorhaltiga:

Före 167°	0	g
167—172°	1,18	,,
172—177°	1,10	,,
177—182°	0,98	,,
182—192°	1,16	,,
Rest	0,87	,,
	5,29	g

Af dessa fraktioner behandlades 1 cm³ af den vid 172—177° öfvergående, efter tillsats af 4 cm³ 96-proc. alkohol och 4 cm³ eter, med 0,7 cm³ fri brom, för att på sätt som vid följande fraktion 172—177° visas, fastställa om dipenten resp. någondera af limonenerna voro tillstädes. Försöket utföll dock negativt.

Af det ofvanstående framgår, såsom redan framhölls, *att nopinen icke föreligger i fraktionerna 162—167° af serierna I—IV, utan bestå dessa af andra terpener, hvilkas natur icke kunde fastställas.* De gifva vid behandling med klorväte vid —10 till —15° en flytande hydroklorid med formeln $C_{16}H_{17}Cl$, som icke är den vanliga, ur pinen eller nopinen under samma förhållanden bildade. Ej häller föreligger i denna klorid dipentenmonohydroklorid eller någondera af dess aktiva komponenter, eller uppkommer därur vid anilinbehandling dipenten resp. limonener. Det förefaller, som om i den undersökta fraktionen, som otvifvelaktigt är en af hufvudfraktionerna, *ett hittills icke kändt bicykliskt terpen skulle föreligga.*

Fraktionen 172—177°.

Denna, som utgör den tredje hufvudfraktionen, hade upptagits för att utröna, om dipenten resp. limonener, såsom den angenämt citronartade lukten tycktes vidhandengifva, förefunnos bland den flytande pinenhydrokloridens spjälkningsprodukter med anilin. Att ett terpen förelåg, visade följande analyser af det ur serierna II och III erhållna materialet:

II. 0,1841 g substans gaf 0,5927 CO_2 och 0,1974 g H_2O;
III. 0,1436 g » » 0,4621 » » 0,1510 g ».

Beräknadt för	Funnet:	
$C_{10}H_{16}$	II.	III.
C 88,13 %	87,81 %	87,76 %
H 11,87 %	11,91 %	11,67 %

2 cm³ af fraktionen 170—177° ur serien II försattes med 8 cm³ 96 %-tig alkohol och 8 cm³ absolut eter, och till den afkylda lösningen droppades 1,4 cm³ brom. Efter en timme afsatte sig ur lösningen en småningom kristalliserande olja, som ströks på en porös stenplatta. Vid omkristallisering ur ättiketer erhölls 0,2 g af en välkristalliserad förening, hvars smältpunkt utgjorde 118—119°. Sannolikt var detta dipententetrabromid, ehuru förorenad af limonentetrabromid.

Vid en alldeles liknande behandling af 5,32 g af en inaktiv blandning, som erhållits genom att försätta 2 cm³ af fraktionen 172—177° ur serien II med 3,32 cm³ af samma fraktion ur serien I., erhölls genast en kristalliserad produkt vid bromeringen. Efter torkning på platta och omkristallisering ur ättikester erhölls 1,29 g af en vid 123—124° smältande tetrabromid (dipententetrabromid smälter vid 124—125°). Analysen gaf följande resultat:

1) 0,2096 g substans gaf 0,3432 g $AgBr$;
2) 0,2079 g » » 0,3402 g $AgBr$.

Beräknadt för	Funnet:	
$C_{10}H_{16}Br_4$	1)	2)
Br 70,15 %	69,70 %	69,65 %

Häraf framgår att, under beaktande af den relativt stora vridningsförmågan hos hithörande fraktion i de olika serierna (jfr. sidd. 16, 17, o. s. v.), *denna vid 172—177° kokande fraktion består af de båda limonerna resp. en viss kvantitet dipenten.*

Fraktionen 177—182°.

Denna fraktion kunde bl. a. innehålla terpinen, en ur pinen icke sällan uppträdande omvandlingsprodukt. Analysen af den till serierna II och III hörande, vid angifven temperatur öfvergående fraktionen gaf åter på terpenformeln ganska väl stämmande värden:

II. 0,1414 g substans gaf 0,4541 g CO_2 och 0,1452 H_2O;
III. 0,1723 g » » 0,5543 g » » 0,1765 « .

Beräknadt för $C_{10}H_{16}$:	Funnet: II.	III.
C 88,13 %	87,59 %	87,74 %
H 11,87 %	11,41 %	11,46 %

För uppvisande af terpinen skiktades 3 g af föreliggande fraktion ur serierna I. och II., uppblandade med lika mycket petroleumeter, hvar för sig öfver en konc. vattenlösning af 3 g natriumnitrit, och 2,61 g med vatten utspädd ättiksyra tilldroppades försiktigt. T. o. m. efter 24 timmar uppträdde ej i någondera profvet den för *terpinen* karakteristiska nitriten, *hvarför detta terpen ej i påvisbar mängd förekommer i den vid 177—182° kokande fraktionen.*

På samma sätt behandlades fraktionen 167—172° ur serierna II och III, utan att någon nitrit eller nitrosit erhölls. På denna grund var *förekomsten af ett fellandren i sagda fraktion osannolik.*

Den öfver 200° kokande återstoden.

Ehuru det genom ett föregående särskildt prof hade visats, att den fasta produkt, som bildas då den nya, vid låg temperatur ur pinen och nopinen erhållna flytande hydrokloriden $C_{10}H_{17}Cl$ omlagras under spontan uppvärm-

ning, utgöres af fast, vid 126° smältande bornylklorid (vanlig pinenhydroklorid), så var härigenom ännu icke bevisadt, att den vid anilinbehandlingen resulterande och således mot anilininvärkan beständiga fasta hydrokloriden utgöres af samma bornylklorid. Stor sannolikhet förefanns emellertid härför. Den kvarblir vid destillationen med ånga i större mängd i destillationskolfven, men öfvergår därvid äfven i betydlig kvantitet och uppblandas med terpenerna. Vid deras destillation samlar sig denna förening i den del, som kvarblir vid 200°.

För att fastställa faktum, filtrerades de till serierna I, II, III och V hörande resterna af detta slag med sugpump, och den fasta massan på filtrum omkristalliserades ur 86 % alkohol. På de erhållna produkterna, hvilka till alla delar visade bornylkloridens yttre egenskaper, bestämdes sedan smältpunkten och vridningsförmågan i 10-procentig benzollösning, med följande resultat:

Serie	Smältpunkt	α_D	$[\alpha]_D$
I.	126—128°	+ 1,39°	+ 17,39
II.	125—127°	— 2,37°	— 29,00
III. . . .	126—128°	+ 3,12°	+ 35,37
IV. . . .	122—124°	— 3,02°	— 31,60

Häraf framgår otvifvelaktigt, att den fasta undersökta substansen är bornylklorid, och finna vi att den också i detta fall, liksom i resultaten i tabell III (sid. 22), är relativt starkt optiskt aktiv samt besitter samma vridningsriktning, som det pinenkolväte resp. det nopinen den härleder sig från.

6. *Undersökningens teoretiska resultat.*

Till först må framhållas, något som man för öfrigt redan kan finna om man tager ofvanstående resultat i betraktande, att den nya produkten icke kan vara någon fysikalisk lösning af klorvätegas i pinen. Häremot talar nämligen dels, att invärkan af klorväte på pinen sker, trots den effektiva

afkylningen, under värmeutveckling samt att klorvätets upplösning synbarligen afstannar, så snart en mängd däraf upptagits, som motsvaras af 1 mol. *HCl*, ökad med hvad den ringa etermängden förmår upplösa, dels ock det faktum, att vid den vid omlagringen skeende värmeutvecklingen endast obetydliga mängder klorväte afgifvas, ehuru själfva processen sker under mätbar tid och följaktligen den del af pinenets klorvätelösning — ifall man antager att en sådan skulle föreligga — som icke genast deltager i reaktionen, borde hinna med att åter afgifva det upplösta klorvätet. Slutligen bevisas den kemiska karaktären af klorvätets bindning däraf, att om man försiktigt tillsätter anilin till den afkylda produkten, så att ingen värmeutveckling äger rum, så binder anilinet beroende på temperaturgraden als icke klorväte eller endast obetydligt däraf. Vore däremot klorvätet mekaniskt upplöst, så borde anilinets saltsyrade salt också vid lägre temperatur omedelbart bildas och afskiljas.

Härefter öfvergår jag till att i korta satser precisera de slutsatser, hvartill undersökningens experimentella del, och till först de ur tabellerna tillhörande serierna I, II och III (sidd. 16 och 18) framgående resultaten leder:

1) vid addition af klorväte till pinen vid lägre temperatur bildas icke vanlig fast bornylklorid af sm. p. 125—126° utan en flytande hydroklorid, $C_{10}H_{17}Cl$;

2) i denna hydroklorid förefinnes den i pinen ingående ursprungliga dubbelringen oförändrad, emedan pinen redan vid invärkan af anilin vid vanlig eller något förhöjd temperatur lätt återbildas därur med sina ursprungliga egenskaper, t. o. m. med oförändrad kvalitativ och föga förändrad kvantitativ optisk vridningsförmåga;

3) afspjälkningen af klorväte sker under stark värmeutveckling;

4) den primärt bildade flytande pinenhydrokloriden omlagras redan vid ringa temperaturförhöjning under kraftig värmeutveckling till vanlig fast bornylklorid.

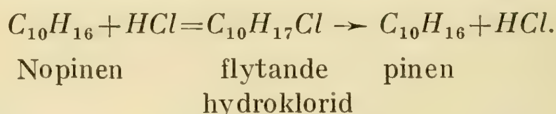
Ett icke mindre teoretiskt intresse är förknippadt med resultatet af undersökningen af nopinen.

Härom vinna vi äfven upplysning af tabellerna i det föregående. Till först visar analysen V å sid. 20, att bland de kolväten, som återvunnits ur den vid låg värmegrad under additionen af klorväte till det vid 163—165° kokande, ursprungliga nopinenet bildade flytande hydrokloriden, en icke obetydlig del utgöres af ett terpen med kokpunkten 155—159°. Ur tabell I (sid. 21) finner man att detta kolväte, vid addition af klorväte vid vanlig temperatur, till 71,8 % bildar vanlig fast bornylklorid och följaktligen utgöres af pinen.

Häraf kunna följande slutsatser dragas:

1) Vid additionen af torrt klorväte till nopinen vid låg temperatur bildas samma flytande hydroklorid som på samma sätt erhållits ur pinen. Såväl genom spontan uppvärmning, som genom invärkan af anilin vid något förhöjd temperatur uppkomma nämligen ur hvardera hydrokloriden samma produkter, å ena sidan bornylklorid, å den andra pinen.

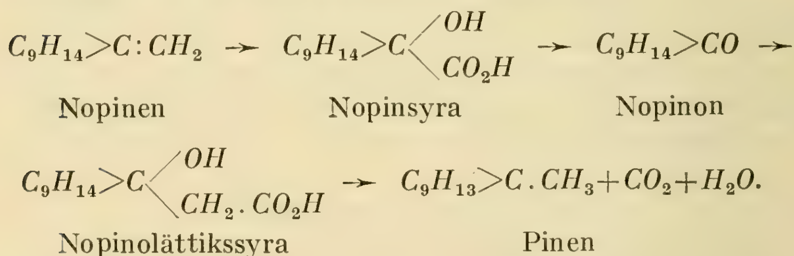
2) Genom addition af torrt klorväte till nopinen vid låg temperatur och därpå skeende afspjälkning däraf med anilin realiseras syntesen af pinen ur nopinen, enligt skemat:



$$C_{10}H_{16}+HCl=C_{10}H_{17}Cl \rightarrow C_{10}H_{16}+HCl.$$

Nopinen — flytande hydroklorid — pinen

En af Wallach tidigare utförd syntes af pinen ur nopinen [1]) har följande komplicerade förlopp:



$$C_9H_{14}{>}C:CH_2 \rightarrow C_9H_{14}{>}C{<}{OH \atop CO_2H} \rightarrow C_9H_{14}{>}CO \rightarrow$$

Nopinen — Nopinsyra — Nopinon

$$C_9H_{14}{>}C{<}{OH \atop CH_2.CO_2H} \rightarrow C_9H_{13}{>}C.CH_3+CO_2+H_2O.$$

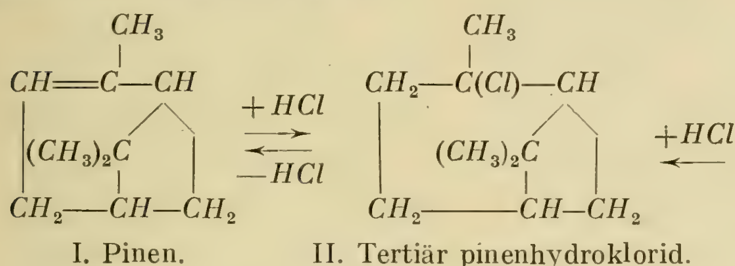
Nopinolättikssyra — Pinen

Pinen uppkommer härvid jämte nopinen och i ringa utbyte. Vid den ofvan anförda nya syntesen återbildas ej

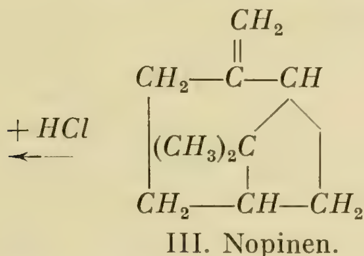
[1]) Annalen d. Chemie *368*, 2 (1907).

nopinen, åtminstone kan detta ej genom oxidation af motsvarande fraktion (se nedan) uppvisas, hvarjämte syntesen utmärker sig genom synnerlig enkelhet.

3) Af den under 2) beskrifna förvandlingen framgår, att den nya flytande hydrokloriden till sin konstitution måste vara tertiär pinenhydroklorid. Detta följer nämligen af en betraktelse af pinenets (I) och nopinenets (III) formler, att den enda ur dessa terpener genom addition af klorväte bildade gemensamma additionsprodukten, hvarur dessutom pinen i enlighet med det erhållna resultatet kan återbildas, måste äga följande formel II:



I. Pinen. II. Tertiär pinenhydroklorid.



III. Nopinen.

Denna hydroklorid II hade jag redan tidigare [1]) betecknat som en icke isolerbar mellanled vid bornylkloridens (den vanliga vid 125—126° smältande pinenhydrokloridens) under pinakolin-omlagring skeende bildning ur pinen. Numera har denna led således blifvit framstäld, om den också är obeständig och icke erhållits i fullt rent och enhetligt tillstånd.

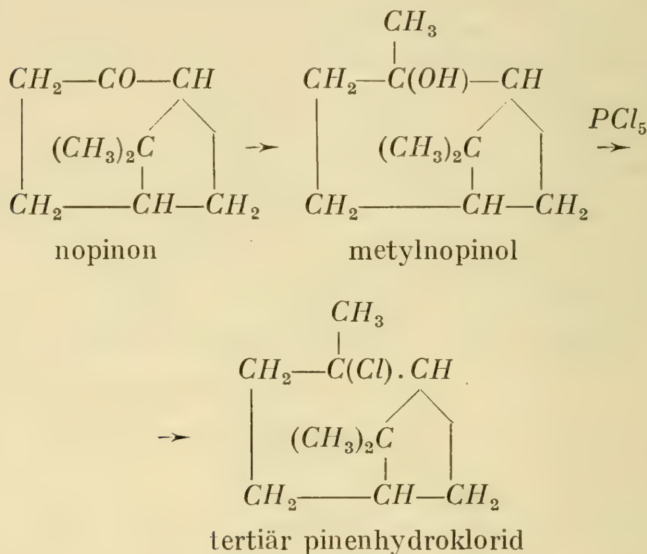
I skenbar motsägelse härtill synes stå det faktum, att Wallach tidigare [2]) på syntetisk väg framställt en annan

---

[1]) Annalen d. Chemie *387*, 29 (1912).

[2]) Loc. cit. *356*, 246 (1907); jämf. *360*, 85—90. (1908).

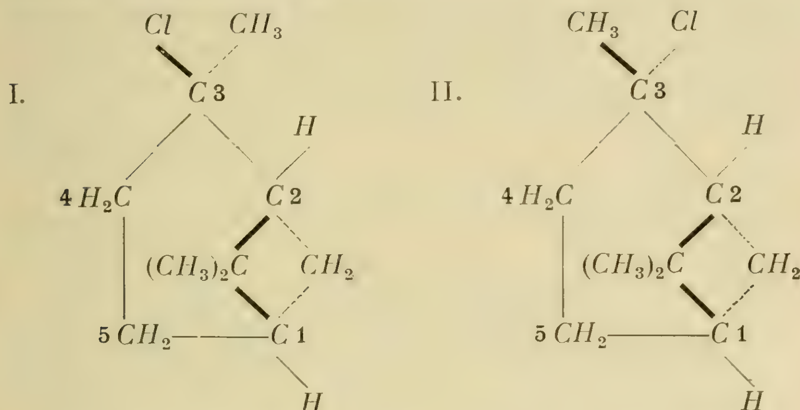
hydroklorid med samma konstitution som ofvanstående, hvilken är beständigare och därför isolerbar och således äger andra egenskaper än den ofvan beskrifna produkten. Den öfvergår icke i pinenhydroklorid vid upphettning och bildar med största lätthet, redan vid invärkan af *HCl*, dipentenderivat. Denna tertiära pinenhydroklorid bildas vid invärkan af fosforpentaklorid på den ur nopinon genom Grignard'ering framställda metylnopinolen:



Formeln lägst nere är som synes strukturidentisk med formel II å föreg. sida. Huru förklara de anmärkta motsatserna, hvilka karakterisera de två skilda föreningarna? Detta blir möjligt endast om man betraktar dessa som *stereoisomera.*

Den tertiära pinenhydrokloridens strukturformel innehåller tre asymmetriska system, nämligen de två som representeras af de bägge för cyklobutan- och cyklohexanringen gemensamma kolatomerna — vi vilja beteckna de till dem hörande kolatomerna med 1 och 2 — samt det system 3, hvartill kloratomen och den ensamma metylgruppen hör. Af dessa system gifva 1 och 2, i hvilka tre af de tillhörande

valenserna ingå uti molekylens ringsystem och således på sätt och vis äro acetylenartadt bundna [1]) icke hvar för sig upphof åt olika stereoisomera former, men väl framkallar systemet 3 stereoisomeri. Gör man sig därför en föreställning om den tertiära pinen-hydroklorid-molekylens lagring i rymden, om dess konfigurationsformler, så kunna de framställas genom bilder af följande utseende, i hvilka de *uti* papprets plan liggande bindestrecken äro angifna med vanliga, de *framför* papprets plan med gröfre, och de *bakom* detsamma med punkterade streck:

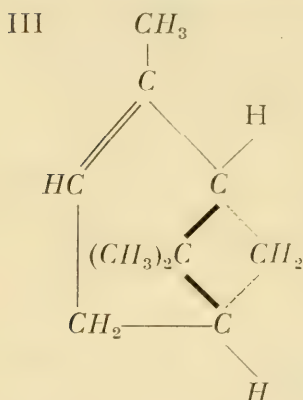


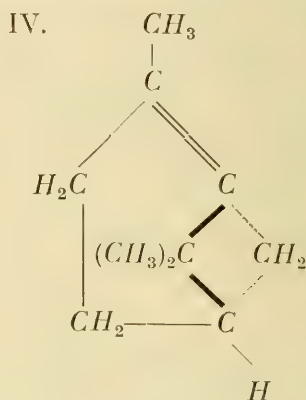
Som synes består olikheten däri, att i det ena fallet (formeln I) *kloratomen* i systemet 3 befinner sig *framför* det med papprets plan sammanfallande ringplanet och således ligger på samma sida därom som den till fyrringen hörande, *likaledes framför* det öfriga ringplanet liggande gruppen $(CH_3)_2C<$. I det andra fallet (formeln II) ligger däremot kloratomen *bakom* det öfriga ringplanet och korresponderar med gruppen $>CH_2$ i fyrringen.

Att denna olika konfiguration skall förorsaka, att kloratomen vid klorväteafspjälkningen ur den tertiära hydrokloriden $C_{10}H_{17}Cl$ fullständigt eller i öfvervägande grad kan utträda med en väteatom vid kolatomen 4, i det andra åter med den enda väteatomen vid kolatomen 2, måste betraktas

[1]) Jämför *O. Aschan*, Struktur- och stereokemiska studier inom kamfergruppen. Acta. Soc. Scient. Fenn., Tom. XXI, N:o 5, sid. 125 (1895).

såsom ganska sannolikt. Fragan gäller endast, vid hvilken konfiguration det ena och det andra fallet inträder. Härvid är att beakta, att vid konfigurationen I ett steriskt hinder, som förorsakas af den kompendiösa gruppen $(CH_3)_2C<$, synes föreligga för kloratomen att förena sig med vätet vid kolatomen 2. Vid denna konfiguration borde klor hällre uppsöka den ena vid 4 bundna väteatomen, hvarvid ett återbildande af det till grund för denna tertiära pinenhydroklorids bildning liggande pinenet $C_{10}H_{16}$ (se formel III nedan) kan ske. Däremot utträder kloratomen i konfigurationen II synbarligen lättare med vätet vid kolatomen 2, och skulle i detta fall den primärt bildade produkten $C_{10}H_{16}$ erhålla formeln IV:





Såsom redan Wallach[1]) framhållit, är en atomanordning, sådan som den i formel IV, i hög grad egnad att åstadkomma en uppspjälkning af den bicykliska kärnan till en monocyklisk, hvarvid dipenten (limonener) eller derivat däraf kunna uppkomma. Däremot kan pinen icke uppkomma vid denna atomanordning. I själfva värket har Wallach ur den af honom upptäckta pinenhydrokloriden ytterst lätt och i godt utbyte erhållit dipenten eller monocykliska derivat däraf. Då åter pinen erhållits ur den af oss ofvan beskrifna tertiära hydrokloriden, som vi vilja kalla *α-formen*, så är det således sannolikt, att den sistnämda äger ofvan (å sid. 33)

---

[1]) Loc. cit.

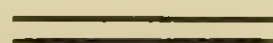
angifna formel I, medan W a l l a c h s isomera förening, som kan benämnas *β-formen af den tertiära pinenhydrokloriden*, vore uppbygd enligt formeln II.

Då vid behandlingen af α-formen med anilin äfven något dipenten (limonen) bildas, så kan detta förklaras med att äfven β-formen till en mindre mängd ingår i den erhållna råprodukten. Men vidkommande bornylkloridens eller den länge bekanta fasta pinenhydrokloridens bildning ur pinen kan under ofvanstående förutsättningar uttalas, att *denna reaktion går öfver den tertiära α-pinenhydrokloriden.*

Med denna slutsats äro vi åter inne på den i början af denna afhandling relaterade frågan om pinakolinomlagringarnas kemi. Härom hafva vi på grund af föreliggande undersökning att anteckna följande betydelsefulla resultat, nämligen att det

vid den pinakolinomlagring, som resulterar i bornylkloridens bildning ur pinen, till först bildas en obeständig mellanprodukt, tertiär α-pinenhydroklorid.

Detta resultat, det första som synbarligen gjorts inom detta område, påkallar vidare försök i samma riktning vid andra reaktioner, vid hvilka en pinakolinomlagring äger rum.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 2.



Ueber elektrische und optische Resonanz

Von

Karl F. Lindman.

Einleitung.

1. Auf die mittels künstlich hergestellter Resonatorensysteme nachgewiesene selektive Absorption und Reflexion der H e r t z'schen Wellen hat man sich bekanntlich mehrfach berufen bei der Erklärung gewisser optischer Erscheinungen, welche dabei als Resonanzwirkungen gedeutet worden sind. Hierher gehören in erster Linie die Versuche von R u b e n s und N i c h o l s[1]) über die Reflexion dunkler Wärmestrahlen an fein geteilten Silberspiegeln. Nach W o o d[2]) und K o s s o n o g o f f[3]) würden auch die fein verteilten Metallpartikelchen in Metallniederschlägen und nach E h r e n h a f t[4]) die in kolloidalen Metallösungen in ähnlicher Weise wie die Silberplättchen in den vorher erwähnten Versuchen Resonatoren für die Lichtschwingungen bilden. Die Farbenänderungen, welche L i p p m a n n'sche Bromsilberplatten beim Trocknen zeigen (Verbreiterung und Verschiebung des Absorptionsmaximums nach der Seite der längeren Wellen hin) erklärt

---

[1]) H. R u b e n s u. E. F. N i c h o l s, Wied. Ann. *60*, p. 418, 1897.
[2]) R. W. W o o d, Phil. Mag. April u. Okt. 1902, Aug. 1903.
[3]) J. K o s s o n o g o f f, Phys. Zeitschr. *4*, p. 208, 1903.
[4]) F. E h r e n h a f t, Ann. d. Phys. *11*, p. 489, 1903.

Kirchner[1]) im Anschluss zu der Planck'schen elektromagnetischen Theorie der selektiven Absorption durch die Annahme, dass die als optische Resonatoren fungierenden Silberteilchen beim Eintrocknen der Gelatine ihren Abstand verkleinern, beim Aufquellen dagegen vergrössern.

2. Gegen diese Anschauungen der Herren Wood, Kossonogoff, Ehrenhaft und Kirchner hat jedoch Pockels[2]) als erster Einwände erhoben, indem er auf mehrere von diesen Forschern nicht beachtete Umstände hinweist und meint, dass bei den von ihnen beschriebenen Erscheinungen Interferenz und Beugung die Hauptrolle spielen können. Gegen die oben erwähnte Bezugnahme auf die Resonanzversuche mit elektrischen (Hertz'schen) Wellen bemerkt er, dass die Metallpartikelchen, welche bei den betreffenden optischen Versuchen als Resonatoren wirken sollten, als *kugelförmig* eine viel zu grosse Strahlungsdämpfung besitzen, »um noch eine deutliche Resonanz zustande kommen zu lassen», während es sich bei den elektrischen Resonanzversuchen um Resonatoren (Drähte oder schmale Stanniolstreifen) handelt, deren Querdimensionen klein gegen die Wellenlänge sind, und welche folglich sehr viel geringere Strahlungsdämpfung haben als kugelförmige Resonatoren. Von den übrigen von Pockels gemachten Einwänden mag hier nur erwähnt werden, dass die von einigen Autoren angegebene Grösse der Metallpartikelchen mit den Forderungen der Theorie nicht gut übereinstimmt[3]). Obwohl Pockels

---

[1]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. *13*, p. 239, 1904.

[2]) F. Pockels, Phys. Zeitschr. *5*, p. 152, 1904.

[3]) Nach einer von J. J. Thomson (Recent Researches in Electricity and Magnetism, § 369—378) herrührenden Theorie der Zerstreuung elektrischer Wellen an Metallkugeln berechnet Ehrenhaft (l. c.) die Grösse der Metallteilchen in kolloidalen Lösungen mit Benutzung des für stationären Strom geltenden Leitungsvermögens der Metalle. Wenn man aber das für Wechselströme von der Periode der Lichtschwingungen geltende Leitungsvermögen verwendet, so gelangt man, wie Pockels (l. c.) gezeigt hat, zu Ergebnissen, welche im Widerspruch mit den Voraussetzungen der Thomson'schen Theorie stehen. — Ohne auf die Theorie Bezug zu nehmen, nimmt Kossonogoff an, dass in den farbigen Metallniederschlägen der Kugeldurchmesser gleich der halben Wellenlänge des einfallenden Lich-

also diejenige Auffassung als sehr unwahrscheinlich bezeichnet, nach der die *ganzen Metallteilchen* als Resonatoren wirken würden, bestreitet er in keiner Weise die Zulässigkeit der Annahme *intramolekularer Resonanz,* wie sie in der elektromagnetischen Lichttheorie zur Erklärung der anomalen Dispersion und selektiven Absorption herangezogen wird.

Es hat ferner Maxwell-Garnett [1]) nachgewiesen, dass in manchen Fällen die Farben kolloidaler Metallösungen, wenn die Metallpartikelchen im Vergleich zur Wellenlänge und zu ihren gegenseitigen Entfernungen sehr klein sind, mit Hilfe der von L. Lorentz [2]) für optisch inhomogene Medien entwickelten Theorie erklärt werden können. Die dabei auftretende selektive Absorption des Lichtes hat jedoch nichts mit Resonanz in dem oben erwähnten Sinne zu tun. In vielen anderen Fällen und zwar bei sehr verdünnten Lösungen vermag aber, wie Mie [3]) bemerkt hat, die Lorentz'sche Theorie die dabei auftretenden mannigfachen Färbungen nicht zu erklären. In diesen Fällen müssen die Eigenschwingungen der Teilchen berücksichtigt werden. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Partikelchen kugelförmig seien, hat Mie theoretisch nachgewiesen, dass die Farben kolloidaler Metallösungen (speziell Goldlösungen) sich durch das Zusammenwirken des Absorptionsvermögens und des Reflexionsvermögens der Metallteilchen (die Maxima der Absorption und der Reflexion fallen im allgemeinen nicht zusammen) erklären lassen. Bei konstant gehaltener Konzentration ist nach Mie die von sehr kleinen Kugeln diffus reflektierte Strahlung proportional dem Volumen eines Partikelchens. In gröberen Trübungen wächst sie mit zunehmender Teilchengrösse langsamer und erreicht schliesslich ein Maximum, dessen Lage von der Wellenlänge abhängt, und zwar ist in einer

tes sei, welches auch seine mikroskopischen Beobachtungen ergeben haben sollen. Aus der Theorie folgt aber, dass bei maximaler Resonanz der Kugeldurchmesser beträchtlich kleiner als die halbe Wellenlänge im umgebenden Medium sein muss.

[1]) J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. *203*, p. 385, 1904; p. 237, 1906.

[2]) L. Lorentz, Wied. Ann. *11*, p. 70, 1880.

[3]) G. Mie, Ann. d. Phys, *25*, p. 377, 1908.

Trübung von fingierten vollkommen leitenden Kügelchen der Teilchendurchmesser, dem die maximale Strahlung entspricht, $= 0{,}324\,\lambda'$, wenn λ' die Wellenlänge des Lichtes in dem umgebenden Medium ist. Bei kolloidalen Goldlösungen (wo das Gold nicht optisch als vollkommener Leiter angesehen werden darf) gilt kein so einfaches Gesetz, doch liegt der betreffende Teilchendurchmesser immer zwischen $\frac{\lambda'}{4}$ und $\frac{\lambda'}{3}$. Das Auftreten dieses Strahlungsmaximums kann nach Mie mit einigem Vorbehalten als »optische Resonanz» bezeichnet werden, wobei man jedoch im Auge behalten muss, dass diese Maxima stets ganz flach sind. Eine optische Resonanz, die eine bestimmte Farbe kräftig heraushöbe, ist demnach wenigstens bei kugelförmigen Teilchen ausgeschlossen, und eine Erklärung der lebhaften Färbungen kolloidaler Lösungen durch Resonanz ist also unmöglich.

3. Nach Kossonogoff[1]) würde auch die Färbung der Schuppen auf den Flügeln der Schmetterlinge auf optischer Resonanz beruhen. Nach seinen Untersuchungen stimmt nämlich der Durchmesser der auf den Schuppen vorkommenden Körnchen mit der Lichtwellenlänge der nämlichen Farbe überein, die der untersuchten Flügelstelle eigentümlich ist. Nun sind aber nach Kossonogoff diese Körnchen von dielektrischer Natur (Chitinkörnchen), und eine durch dielektrische Kugeln erzeugte Resonanzwirkung auf elektromagnetische (Hertz'sche) Wellen scheint nicht nachgewiesen worden zu sein. Durch Versuche mit dielektrischen Zylindern (mit Leitungswasser gefüllten Glasrohren), die gegen die Wellenlänge der auf sie fallenden Hertz'schen Schwingungen lang waren, haben allerdings Schaefer und Grossmann[2]) neuerdings gewisse Beugungserscheinungen beobachtet, welche sie als Resonanzwirkungen der dielektrischen Zylinder gedeutet haben, und nach einer theoretischen Untersuchung von Debye[3]) kann man in der Tat auch bei dielektrischen Kugeln von Eigenschwingungen reden, deren

---

[1]) J. Kossonogoff, Phys. Zeitschr. *4*, p. 258 u. 518, 1903.
[2]) Cl. Schaefer u. F. Grossmann, Ann. d. Phys. *31*, p. 498, 1910.
[3]) P. Debye, Ann. d. Phys. *30*, p. 57, 1907.

Dämpfung und Periode von dem Brechungsexponenten der Substanz der Kugeln derart abhängen, dass diese Schwingungen um so weniger gedämpft sind, je grösser der Brechungsexponent wird, während zugleich die Eigenwellenlänge stetig abnimmt. Wie bei kolloidalen Metallösungen können aber die durch diese Eigenschwingungen der dielektrischen Kugeln eventuell bedingten Maxima der diffus reflektierten Strahlung nur ganz flach verlaufen. Es ist also aus theoretischen Gründen sehr unwahrscheinlich, dass die lebhaften Farben der Schmetterlingsflügel durch optische Resonanz erklärt werden könnten.

Kossonogoff führt schliesslich auch die Farben gewisser Präparate aus Anilinfarbenstoffen auf optische Resonanz zurück. In diesem Falle — wie auch bei den von ihm untersuchten Metallniederschlägen — würde nach seinen Beobachtungen der Durchmesser der als Resonatoren wirkenden Körnchen der halben Wellenlänge des reflektierten Lichtes »sehr nahe gleich» sein, welches aber nac hden von Scotti[1]) an Anilinfarbenpräparaten ausgeführten mikroskopischen Messungen nicht zutrifft.

Nach Bock[2]) ist der Durchmesser der Tröpfchen im R. v. Helmholtz'schen Dampfstrahl gleich (oder wenigstens von der Ordnung) der Wellenlänge derjenigen Lichtart, welche der Dampfstrahl selektiv reflektiert. Daraus schloss Bock, dass die Farbe des Dampfstrahls und

---

[1]) C. Scotti, Nuovo Cim. (5) 7, p. 334, 1904. — Beibl. zu d. Ann. d. Phys. p. 283, 1905.

[2]) A. Bock, Phys. Zeitschr. 4, 339 u. 404, 1903. Wasserdampf, welcher aus einer Röhre mit Spitze von etwa 1,7 mm lichter Weite unter c:a 100 mm Quecksilberdruck ausströmt, kann durch Luft, welche Säure (etwa Salzsäure) durchperlt und in der Nähe der Spitze in den Dampfstrahl hineingeblasen wird, eine beliebige Farbennuance erhalten. Bei zunehmender Verdünnung der Säure erscheint der Dampfstrahl der Reihe nach blau, grünlich, gelb, bis zum Rot, wobei jedoch die Intensität der Farben (die stets, wie ich bei Wiederholung der Bock'schen Versuche konstatiert habe, ziemlich gering ist) abnimmt. Der Säureluftstrom, in dem effektiv sehr wenig Säure enthalten ist, findet die Wasserkugeln schon fertig vor und verhindert nur das Verdampfen und Überdestillieren der kleineren Tröpfchen auf die grösseren. Die Grösse des Durchmessers der Tröpfchen wurde von Bock auf theoretischem Wege berechnet.

eventuell auch das Blau des Himmels als optische Resonanzerscheinungen aufzufassen seien. Dies ist jedoch von Scotti (l. c.) bestritten worden, indem dieser meint, dass es sich sowohl bei den Farben der Dampfstrahlen als auch bei den der Schmetterlingsflügel um Beugungsphänomene handle.

4. Einige »Resonanzversuche mit den längsten Wärmewellen» sind neuerdings von Wood [1]) ausgeführt worden. Durch Kondensieren von Quecksilberdampf auf Quarzplatten gelang es ihm, eine regelmässige Verteilung kugelförmiger Metalltröpfchen von einigermassen konstantem Durchmesser zu erhalten. Es wurde die Durchlässigkeit dieser »Resonatorplatten» für dunkle Wärmewellen von der Länge 1 μ und 112 μ untersucht. Besonders bemerkenswert war, dass in keinem Falle das Schwächungsvermögen für die langen Wellen grösser war als für die kurzen, woraus Wood schloss, dass jede Kugel nur den auf sie fallenden Teil der Energie der Wellenfront aufzuhalten vermochte. Wood bezeichnet dieses Ergebnis als ein einigermassen überraschendes, da er erwartet hatte, dass man bei Kugeln von einer gewissen Grösse für kurze Wellen eine mässige Durchlässigkeit und für die langen Wellen vollkommene Undurchlässigkeit erhalten würde. Im Zusammenhang hiermit bedauert er, dass er weder eine theoretische noch eine experimentelle Untersuchung über die Wirkung dicht nebeneinander angeordneter kugelförmiger metallischer Hindernisse auf elektromagnetische Wellen zu finden vermocht habe, so dass es einstweilen kein Material gab, mit dem er seine Ergebnisse vergleichen konnte.

5. Beim Erscheinen der zuletzt erwähnten Publikation von Wood hatte ich schon eine experimentelle Untersuchung über die Einwirkung kugelförmiger Resonatoren und aus solchen bestehender Gitter auf elektromagnetische Wellen fast abgeschlossen, obwohl ich wegen äusserer Verhältnisse nicht Zeit gefunden habe, die Ergebnisse derselben früher zu veröffentlichen [2]). Zu dieser Untersuchung war ich durch

---

[1]) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. *14*, p. 189, 1913.

[2]) Bemerkung bei der Korrektur. Ein Auszug aus der vorliegenden Arbeit wurde schon vor einigen Monaten zur Veröffentlichung

den Wunsch veranlasst, die zur Erklärung der oben erwähnten optischen Versuche herangezogene Resonanzhypothese mit Experimenten vergleichen zu können, die den Vorstellungen über »die optische Resonanz» besser entsprechen als die mit langgestreckten elektrischen Resonatoren früher ausgeführten Versuche. Als absorbierendes bezw. reflektierendes Medium habe ich dabei hauptsächlich ein aus kupfernen Hohlkugeln bestehendes Resonatorensystem benutzt; ausserdem habe ich auch einige Versuche mit einer einzigen Kupferkugel sowie mit einigen dielektrischen Kugeln (Wasser und Alkohol) und mit einer elektrolytischen (H_2SO_4) ausgeführt. Des Vergleichs halber wurde auch im Laufe der Arbeit eine Reihe von Versuchen mit geradlinigen Resonatoren und mit aus solchen zusammengesetzten Gittern angestellt. Am Ende der vorliegenden Abhandlung diskutiere ich einige Ergebnisse einer von mir schon früher veröffentlichten Arbeit über die Wirkung dünner ringförmiger Resonatoren auf elektromagnetische Wellen, welche ich jetzt in einigen Punkten ergänzt habe.

Versuche mit einem von elektrischen Wellen bestrahlten kugel- oder stabförmigen Körper.

1. Erreger, Empfänger (geradliniger Resonator mit Thermoelement) und Messungsmethode waren dieselben, welche ich bei einer früheren Gelegenheit [1]) beschrieben habe. Die fixen Punkte der aufgenommenen Kurven wurden demnach durch wenigstens drei, aber oft fünf bis neun gleichzeitige Ablesungen zweier Galvanometer bestimmt. Falls die Kurven in einigen Fällen vielleicht noch korrigiert werden müssen, so dürfte die Ursache dazu nicht in einer etwaigen Ungenauigkeit der Messungen, wohl aber in Mängeln der Versuchsanordnungen liegen.

---

in den Annalen der Physik angenommen. Wegen des inzwischen ausgebrochenen Krieges ist es aber jetzt ganz unsicher, wann dieser Auszug erscheint.

[1]) K. F. Lindman, Finska Vet.-Soc:s Öfversigt, LI, 1808—1909. A. 5. — Ann. d. Phys. *38*, p. 526, 1912.

Die bei den Schirmwirkungsversuchen benutzte Versuchsanordnung geht aus Fig. 1 hervor. Der mit zylindrisch-parabolischem Strahlensammler und einem 50 cm langen

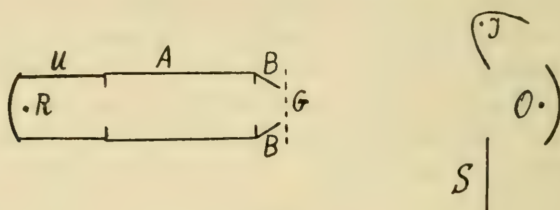


Fig. 1.

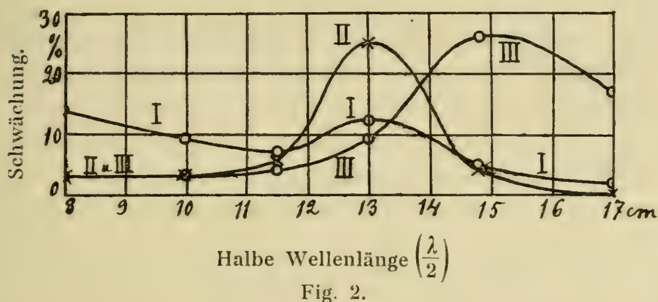
Metalltrichter *U* versehene Messresonator *R* stand unmittelbar hinter einem weiten, 88 cm langen mit Stanniolblättern überzogenen Rohr *A* (aus Pappe) von quadratischem Querschnitt (Seitenlänge des Quadrates =45 cm). Der vordere Teil dieses Rohres endigte mit einer rechteckigen 29 cm hohen und 32 cm breiten Öffnung *B*, vor deren Mitte der von den Wellen bestrahlte Körper gehalten wurde. Der Abstand zwischen dem Erreger *O* und der Rohröffnung betrug c:a 150 cm. Das von *O* ausgehende Strahlenbündel wurde an der einen Seite durch den Metallschirm *S* und an der anderen Seite durch den Strahlensammler des Standardindikators *I* abgegrenzt.

2. Zuerst untersuchte ich die Wirkung einer hohlen Kupferkugel[1]), deren (äusserer) Durchmesser =7,0 cm

---

[1]) Nach einer von Righi in seiner »Optik der elektrischen Schwingungen», p. 14 (1898), erwähnten Beobachtung giebt ein aus Hohlkugeln zusammengesetzter Oszillator eine bedeutend schwächere Wirkung als ein aus gleich grossen massiven Kugeln bestehender. Es wäre deshalb auch denkbar, dass eine im Strahlungsfelde eines Erregers befindliche Hohlkugel sich etwas anders verhalten könnte als eine massive. Ich fand aber, dass dies nicht der Fall war, welches ja auch mit den theoretischen Anschauungen im Einklang steht. Um auch die Righi'sche Beobachtung zu prüfen, ersetzte ich die zylindrischen Ansatzstücke meines Oszillators mit je einer kupfernen Hohlkugel, die das eine Mal leer und das andere Mal mit Metallfeilspähnen gefüllt waren. In beiden Fällen war die Wirkung des so erhaltenen Erregers genau (wenigstens bis auf etwa 2 %) dieselbe. Nun ist zu bemerken, dass während bei dem Righi'schen Erreger die Primärfunken unmittelbar zwischen den Kugeln übersprangen, erfolgte die Fun-

war, und die vor der Mitte der rechteckigen Öffnung *B* mittelst einer dünnen Holzleiste gehalten wurde[1]. Durch Variieren der Eigenwellenlänge des Erregers und des mit ihm isokronen Messresonators erhielt ich die Kurve I in Fig. 2, deren Ordinaten



Halbe Wellenlänge $\left(\frac{\lambda}{2}\right)$

Fig. 2.

die von der Kugel bewirkte Schwächung in Prozenten der in Abwesenheit der Kugel durch die Öffnung *B* gegangenen Strahlungsintensitet darstellen. Diese Kurve zeigt ein deutliches, obwohl flaches Maximum für eine halbe Wellenlänge von c:a 13 cm.

Für die Schwingungsdauer *T* der einfachsten axialsym-

---

kenentladung bei meinem Apparate, wie schon angedeutet wurde, zwischen zwei fest montierten massiven Metallstücken, mit welchen die Kugeln im Kontakt waren. Bei dem Righi'schen Erreger wurde vielleicht ein merklicher Teil der Entladungsenergie zum Erzeugen von Erschütterungen der Kugelwände verbraucht. Dies würde auch denjenigen Umstand erklären, dass, wie Righi beobachtete, die Strahlungsintensität des aus dünnwandigen Hohlkugeln bestehenden Erregers mit abnehmender Wandstärke abnahm.

[1]) Weil die Öffnung *B* nicht so gross im Vergleich zur Kugel war, dass man die Grösse der Kugel gegen die der Öffnung vollständig vernachlässigen könnte, zeigte es sich als vorteilhaft, die Kugel ein wenig *vor* der Öffnung zu halten. Bei Versuchen mit einer bedeutend grösseren Kugel machten sich nämlich die durch Beugungen erzeugten Störungen (Unregelmässigkeiten) besonders dann geltend, wenn die Kugel sich *in* der Öffnung befand. Falls andererseits kein Empfängerrohr (mit Diaphragmen) benutzt wurde, so konnte die zwischen Erreger und Messresonator eingeführte Kugel unter gewissen Umständen sogar eine *Verstärkung* der beobachteten Strahlungsintensität erzeugen.

metrischen ersten Eigenschwingung einer sehr gut leitenden Kugel hat J. J. Thomson[1]) die Formel

$$T = \frac{4\pi a}{c\sqrt{3}}$$

aufgestellt, wo a den Radius der Kugel und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Dieser Eigenschwingungsdauer entspricht eine Wellenlänge in Luft:

$$\lambda_0 = \frac{4\pi a}{\sqrt{3}} = 7{,}25\, a.$$

Da in unserem Falle $a = 3{,}5$ cm ist, erhält man nach dieser Formel für die halbe Eigenwellenlänge der betreffenden Kugel den Wert 12,7 cm, welcher mit der Abszisse des Maximums der Kurve I in Fig. 2 sehr nahe übereinstimmt[2]). Der flache Verlauf dieses Maximums zeigt, dass die Eigenschwingungen der Kugel sehr stark gedämpft waren. Nach J. J. Thomson (l. c.) sinkt in der Tat die Amplitude während einer vollständigen Schwingung auf etwa $^1/_{35}$

---

[1]) J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism, p. 370, 1893.

[2]) Nach Pockels (siehe p. 2) würde allerdings, falls nur die einfachste axialsymmetrische Eigenschwingung berücksichtigt wird, die maximale Resonanz schon bei $\frac{\lambda}{2} = 2{,}85\, a = 10$ cm eintreten, und nach Mie (siehe oben p. 4), der die Schwingungen einer leitenden Kugel auf eine allgemeinere Weise behandelt hat, entspricht dem Strahlungsmaximum eine halbe Wellenlänge $\frac{\lambda}{2} = \frac{a}{0{,}324} = 10{,}8$ cm. Nach später beschriebenen Versuchen besteht aber zwischen den von den direkten Primärwellen und den von den »sekundären», von der Kugel ausgehenden Wellen im Messresonator erregten Schwingungen eine Phasendifferenz, die, wenigstens im Intervalle $\frac{\lambda}{2} = 10$ cm bis $\frac{\lambda}{2} = 15$ cm, sich nur wenig von Null unterscheidet. Das Maximum der Schirmwirkung wird deswegen nicht an derselben Stelle wie das der Resonanz liegen, sondern muss (wie man sich leicht graphisch überzeugen kann) etwas nach der Seite der längeren Wellen hin verschoben sein.

ihres ursprünglichen Wertes, so dass praktisch kaum mehr als eine einzige Schwingung ausgebildet wird.

3. Ein *geradliniger* Resonator, der aus einem 13,0 cm langen und 0,7 mm dicken Kupferdraht bestand, gab auf analoge Weise die Kurve II in Fig. 2. Das bei $\lambda/2=13$ cm liegende Maximum dieser Kurve, das im Vergleich zu dem der Kurve I ziemlich scharf ausgebildet ist, entspricht der halben Eigenwellenlänge des Resonators[1]). Nach Einschaltung eines 3 cm langen und 0,02 mm dicken Eisendrahtes in die Mitte des Kupferdrahtes (die Gesamtlänge betrug wieder 13 cm) verschob sich das Maximum und folglich auch die halbe Eigenwellenlänge um etwa 2 cm nach den grösseren Wellenlängen hin (Kurve III in Fig. 2). Die von dem dünnen Eisendrahte bewirkte grössere Dämpfung der Eigenschwingungen veranlasste gleichzeitig eine Abflachung dieses Maximums. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die bei der angewandten Versuchsanordnung erhaltenen Maxima der Schirmwirkung wirklich durch die Eigenschwingungen des bestrahlten Körpers bedingt sind.

4. Ein mit *Kupfersulfatlösung* gefüllter Gummiball, dessen lichter Durchmesser =7,4 cm war, gab auf ähnliche Weise die Kurve I in Fig. 3. Die Kurve II in derselben Figur stellt die Wirkung eines gleichen mit *destilliertem Wasser* gefüllten Gummiballes dar.

Die Kurve I zeigt bei $\lambda/2=14$ cm ein schwaches Maximum, dessen Lage dem nach der Thomson'schen Formel berechneten Werte 13,4 cm für die halbe Eigenwellenlänge einer sehr gut leidenden Kugel vom Durchmesser 7,4 cm annähernd entspricht. *Auch eine elektrolytische Kugel scheint also eine bestimmte Eigenperiode zu haben, die mit der einer gleich gros-*

---

[1]) Bei einem dünnen geradlinigen Sekundärleiter, der eine ausgesprochene Eigenperiode hat, entspricht das Resonanzmaximum angenähert dem Isokronismus zwischen Primär- und Sekundärleiter. Die »Sekundärwellen» waren wahrscheinlich bei diesem Versuche, besonders wenn die Periode der Primärwellen von der Eigenperiode des Resonators ein wenig abwich, zu schwach, um eine merkliche Verschiebung des Schirmwirkungsmaximums erzeugen zu können. Bei einem System von mehreren linearen Leitern findet, wie wir später sehen werden, eine beträchtliche Verschiebung (nach links) statt.

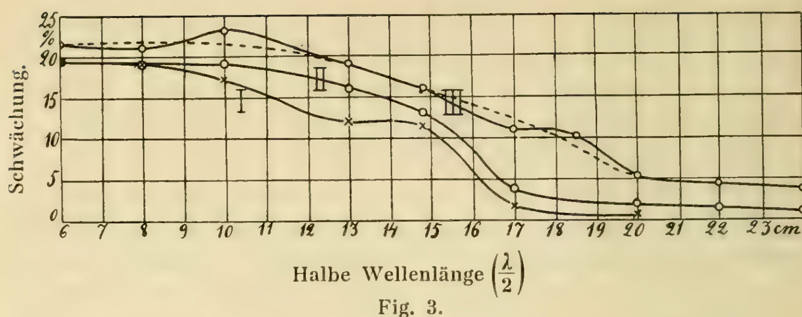


Fig. 3.

sen Metallkugel annähernd übereinstimmt. Bei gleicher von aussen wirkender Erregung sind jedoch die Eigenschwingungen der elektrolytischen Kugel schwächer ausgebildet als die der Metallkugel (vgl. die Kurve I mit der entsprechenden in Fig. 2).

Die mit der *dielektrischen* Wasserkugel erhaltene Kurve II zeigt dagegen (in dem untersuchten Intervalle) kein Maximum, sondern nur ein mit abnehmender Wellenlänge der einfallenden Wellen wachsendes Schwächungsvermögen, welches sich wie das der elektrolytischen Kugel (Kurve I) einem Wert von etwa 20 % nähert. Sobald die Wellenlänge der einfallenden Wellen grösser als die Eigenwellenlänge einer metallischen Kugel von denselben Dimensionen war, nahm bei wachsender Wellenlänge die Schwächung in beiden Fällen, wie aus den Kurven I und II hervorgeht, schnell ab, so dass sie für $\lambda/2 >$ c:a 17 cm nur einige wenige Prozente betrug. *Die Kugeln übten also nur eine sehr geringe Schirmwirkung aus, falls die Wellenlänge der einfallenden Schwingungen grösser als etwa das Vier- oder Fünffache des Durchmessers der Kugeln war.* Annäherungsweise gilt dies auch für eine sehr gut leitende Kugel (vgl. die Kurve I in Fig. 2, p. 9). Dass die Ordinaten der Kurve II für $\lambda/2 >$ 8 cm ein wenig grösser als die entsprechenden der Kurve I sind, erklärt sich durch die von der Wasserkugel ausgeübte Absorption. Die von der Wasserkugel diffus zerstreuten Wellen, die für $\lambda/2 >$ c:a 8 cm die von den direkten Primärwellen auf den Messresonator ausgeübte Wirkung verstärken dürften (vgl. die Fussnote

2, p. 10), sind weniger intensiv als die von der leitenden Kugel zerstreuten Wellen.

5. Da nun die von der Wasserkugel ausgeübte Schwächung vom Verhältnis der Wellenlänge der auffallenden Wellen zu dem Durchmesser der Kugel abhängt, fragt es sich, ob diese Schwächung nur auf der Zerstreung (bezw. Beugung) und der Absorption der Wellen beruhe oder ob nicht auch eine Resonanzwirkung dabei stattfinde. Wie in der Einleitung (p. 4) erwähnt wurde, kann man nach den theoretischen Untersuchungen von Debye auch bei dielektrischen Kugeln von Eigenschwingungen reden. Die Wellenlänge λ_0 der ersten elektrischen (von elektrischen Oberflächenladungen begleiteten) Eigenschwingung wird durch die folgende Formel [1] bestimmt:

$$\frac{2\pi a}{\lambda_0} = 0{,}86 \left(1 - \frac{2}{3n}\right),$$

wo a den Kugelradius und n den Brechungsexponenten des dielektrischen Stoffes bedeuten (es wird vorausgesetzt, dass n gegen 1 gross ist). Für $a = \frac{7{,}4}{2}$ cm und $n = 9$ (der Brechungsexponent des Wassers für Hertz'sche Wellen) erhält man aus dieser Beziehung $\lambda_0/2 = 14{,}6$ cm. An dieser Stelle (ungefähr) fängt nun in der Tat die Kurve II in Fig. 3 an, bei wachsender Wellenlänge rasch zu sinken, oder sie zeigt in der Umgebung dieses Wertes im Ganzen eine deutliche, obwohl sehr flache Ausbiegung. Falls nun dies wirklich mit der »Eigenperiode» der Wasserkugel zusammenhängt, so muss die erwähnte Ausbiegung der »Absorptionskurve» sich nach rechts verschieben, wenn man anstatt einer Wasserkugel eine andere dielektrische Kugel von gleicher Grösse aber mit kleinerem Brechungsexponenten als Hindernis für die Wellen benutzt. Dies findet nun in der Tat statt, denn als derselbe Gummiball, der vorher Wasser enthielt, mit Alkohol gefüllt wurde, erhielt ich die (ausgezogene) Kurve III in Fig. 3, die eine deutliche Erhebung bei $\lambda/2 = 18$ cm zeigt. Der Brechungsexponent des Alkohols

---

[1]) Siehe P. Debye, l. c., § 5.

(Äthylalkohols) für H e r t z'sche Wellen nimmt bekanntlich ab bei abnehmender Wellenlänge. Nach M a r x[1]) ist er (bei einer Temperatur von 17° C) $= 4{,}543$ für $\lambda = 53$ cm und $= 2{,}966$ für $\lambda = 4$ cm. Mit Benutzung des Mittelwertes $n = 3{,}8$, der einer halben Wellenlänge von etwa 15 cm entsprechen würde (vorausgesetzt, dass die Beziehung zwischen λ und n annähernd linear ist) erhält man nach der obigen Formel für die halbe Eigenwellenlänge der Alkoholkugel den Wert 16,3 cm, welcher um c:a 2 cm grösser ist als der für die Wasserkugel berechnete Wert. Da es unter anderem denkbar ist, dass die Gummihülle der Kugel die Eigenperiode ein wenig vergrössern könnte und da ausserdem der benutzte Mittelwert von n ziemlich unsicher ist, scheint es nicht ganz ausgeschlossen, dass die betreffende Ausbiegung der Kurve III als eine Resonanzwirkung gedeutet werden könnte. Die bei $\lambda/2 = 10$ cm vorkommende zweite Erhebung dieser Kurve könnte dann vielleicht als eine Wirkung der ersten Oberschwingung aufgefasst werden (theoretisch würde dieser Oberschwingung allerdings eine um einige cm kleinere halbe Wellenlänge entsprechen). Eine durch diese »Resonanz» bewirkte *kräftige* Heraushebung einer bestimmten Wellenlänge kommt aber in keinem Falle vor.

Falls man aber — was mir als plausibler erscheint — von diesen geringen Ausbiegungen (die eventuell auf Nebenumständen beruhen können) absehen kann, so würde die Kurve III die von der gestrichelten Kurve angegebene Form annehmen. Auch in diesem Falle würde man auf ähnliche Weise wie bei der Wasserkugel diejenige lange und flache Ausbiegung, welche diese Kurve in der Umgebung von $\lambda/2 = 16$ cm zeigt, durch die Annäherung der Schwingungszahl der auffallenden Wellen an die Eigenfrequenz der ersten elektrischen Eigenschwingung der Kugel vielleicht erklären können. Dass die Kurve III in dieser Gegend bei wachsender Wellenlänge langsamer sinkt wie die Kurve II, würde damit übereinstimmen, dass nach D e b y e (l. c.) die Absorption, die bei der Alkoholkugel grösser als bei der Wasserkugel ist, im Sinne einer star-

[1]) E. M a r x, Wied. Ann. *66*, p. 613, 1898.

ken Abflachung der durch die Eigenschwingungen erzeugten Erhebungen wirkt.

Dass die Kurve III überall etwas höher verläuft als die Kurve II, beweist, dass die Alkoholkugel die Wellen besser abschirmte als die Wasserkugel. Von der auffallenden Strahlungsenergie dürfte demnach in der Tat ein verhältnismässig grosser Teil in die Alkoholkugel eindringen und für die mit dem Messresonator zu beobachtende Intensität verloren gehen. Das bei wachsender Wellenlänge erfolgende raschere Sinken der Kurve II im Vergleich zu der der Kurve III könnte deshalb vielleicht auch nur als eine Wirkung der von der Wasserkugel diffus zerstreuten, verhältnismässig intensiven Strahlung, von der ein Teil mit der direkten Strahlung im Messresonator interferiert, erklärt werden. Bei der Alkoholkugel ist diese »sekundäre» Strahlung aus den soeben erwähnten Gründen bedeutend schwächer, weshalb die Kurve III langsammer sinkt. Dass dieses Sinken der Absorptionskurven gerade in der Nähe von der Eigenwellenlänge der Kugeln stattfindet, bleibt aber dann unerklärt.

6. Die Eigenschwingungen eines stabförmigen Leiters machen sich bekanntlich sehr deutlich merkbar durch die von ihnen in einem benachbarten Leiter induktiv erregten Schwingungen. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob auch dielektrische Stäbe, deren Länge von der Ordnung der halben oder der ganzen Wellenlänge der auf sie fallenden H e r t z'schen Wellen waren, irgend welche von einer Eigenperiode der Stäbe herrührenden Induktionswirkungen in einem benachbarten Leiter zu erzeugen vermöchten. Ich machte deshalb einige Versuche mit Wassersäulen, die in dünnen Glasrohren eingeschlossen waren, und mit Hornstäben, wobei diese Körper in geneigter Stellung vor dem zum Erreger und zur Strahlenrichtung senkrecht orientierten Messresonator gehalten wurden[1]). Die dadurch erzeugte Wirkung auf den Messresonator war aber in jedem Falle sehr schwach, und beim Variiren der Länge des dielektrischen

---

[1]) In einer früheren Arbeit (*Ann. d. Phys. 40*, p. 992, 1913) habe ich diese zum Nachweis von Sekundärwellen dienende Versuchsanordnung eingehend erörtert.

Stabes konnte keine Resonanzkurve erhalten werden. Eine merkbare Einwirkung der Eigenschwingungen der dielektrischen Stäbe konnte also nicht auf diese Weise nachgewiesen werden. Bei einer dielektrischen K u g e l dürften die Eigenschwingungen noch schwächer sein.

7. Falls nun aber doch eine dielektrische Kugel durch Resonanz auf elektromagnetische Wellen merkbar selektiv einwirken kann, welches nach den vorher (p. 12—13) beschriebenen Versuchen wenigstens als möglich erscheint, so kann jedoch nach diesen Versuchen eine scharfe selektive Absorption dadurch nicht zustande kommen[1]. Die Versuche beziehen sich allerdings nur auf die eventuell vorkommende Grundschwingung und zum Teil auf die erste Oberschwingung solcher Kugeln; es ist aber unwahrscheinlich, dass die Eigenschwingungen höherer Ordnung einen stärkeren Einfluss haben könnten[2]. Da nun ferner nach D e b y e (l. c.) die Dämpfung der Eigenschwingungen einer die-

[1]) Gegen diese und die nächstfolgenden Schlussfolgerungen kann allerdings der Einwand erhoben werden, dass sie sich nicht auf eigentlichen Absorptionsmessungen gründen, sondern auf Versuchen, bei welchen die »Sekundärstrahlung» sich über der Primärstrahlung lagerte und welche man deshalb lieber als eine Art von Interferenz- oder Beugungsversuchen bezeichnen könnte. Die erhaltenen Schirmwirkungsmaxima sind also keine eigentlichen Absorptionsmaxima und bei Verwendung eines einzigen Resonators als Hindernis für die elektrischen Wellen muss auch aus dem erwähnten Grunde die Schirmwirkung von der Entfernung des Messresonators von diesem Hindernis (von dem die Sekundärwellen sich nach allen Seiten ausbreiten) abhängen. Aus später beschriebenen Versuchen geht aber hervor, dass die von ebenen aus Kupferkugeln zusammengesetzten Gittern erzeugten Reflexionsmaxima in keinem Falle schärfer ausgebildet sind als das mit einer einzigen Kupferkugel erhaltene Schirmwirkungsmaximum. Da nun die Sekundärstrahlung (d. h. die diffus reflektierte Strahlung) bei dielektrischen Massen bedeutend weniger intensiv ist als bei leitenden, muss auch ihre Einwirkung auf die Form der mit einer dielektrischen Kugel erhaltenen Schirmwirkungskurve geringer sein als die entsprechende Einwirkung bei einer leitenden Kugel.

[2]) Bei den kolloidalen Lösungen mit sehr feinen Teilchen, deren Leitfähigkeit nicht eine vollkommene sein kann, hat nach M i e (l. c.) nur die erste Schwingung, der »die R a y l e i g h'sche Strahlung» entspricht, einen merklichen Betrag. Bei gröberen kolloidalen Lösungen tritt noch die zweite elektrische und die erste magnetische Schwingung hinzu. Es dürfte dies annäherungsweise auch für die Schwingungen dielektrischer Kugeln gelten.

lektrischen Kugel mit abnehmender Dielektrizitätskonstante zunimmt (falls der Brechungsexponent sich dem Werte 1 nähert), so scheint es unmöglich, dass, wie K o s s o n o g o f f (siehe Einleitung, p. 4) annimmt, die Chitinkörnchen auf den Schuppen der Schmetterlingsflügel, auch wenn sie von genau gleicher Grösse wären, durch Resonanz eine scharfe selektive Absorption auf die Lichtwellen ausüben könnten. Wenn man bedenkt, dass die durch Eigenschwingungen dielektrischer Kugeln eventuell hervorgerufenen Ausbiegungen der Schirmwirkungskurven (Kurven II und III in Fig. 3, p. 13) sogar in dem für eine selektive Wirkung günstigsten Falle, d. h. für abnorm hohe Brechungsexponenten, nicht viel weniger als eine ganze Oktave umfassen, so scheint es nicht einmal möglich, die schwachen Farben, welche die von B o c k (siehe Einl. p. 5) untersuchten Dampfstrahlen zeigen, durch »optische Resonanz» zu erklären [1]).

Bei leitenden Kugeln findet zwar eine deutliche Resonanzwirkung statt, aber, wie aus dem auf S. 12 Gesagten hervorgeht, ist sie jedoch so schwach, dass eine *scharfe* selektive Reflexion oder Absorption, wie sie von K o s s o n o g o f f und W o o d an Metallniederschlägen beobachtet wurde, dadurch nicht gut erklärt werden kann. Die von K o s s o n o g o f f angegebene Grösse der Metallpartikelchen (siehe p. 2), welche die eigentliche Stütze seiner Theorie bilden sollte, stimmt auch nicht mit den für den Kugeldurchmesser bei maximaler selektiver Wirkung oben gefundenen Werten überein. Breite Absorptionsbänder, wie z. B. die von K i r c h n e r (siehe p. 2) beobachteten, scheinen dagegen durch die Resonanz der Metallpartikelchen erklärt werden zu können [2]), vorausgesetzt,

---

[1]) Die Wassertröpfchen der Dampfstrahlen sind allerdings nicht vollständig unleitend, da sie eine von dem Säureluftstrom stammende Spur von Säure enthalten. Ihre Leitfähigkeit dürfte wohl doch hier vernachlässigt werden können.

[2]) Durch Sublimation von metallischem Natrium an der Glaswandung einer evakuirten Röhre habe ich in ähnlicher Weise wie W o o d eine sehr deutliche gelbgrüne Fluoreszenz an gewissen Stellen der Glaswand erhalten. Das durchgelassene Licht zeigte aber nicht, wie bei dem entsprechenden von W o o d beschriebenen Versuche, einen Absorptionsstreifen in Gelb, sondern eine fast gleichmässige Absorption, die sich über das ganze Spek-

dass die Grösse der Partikelchen den Forderungen der Theorie entspräche.

8. Während die Hertz'schen Wellen an der Oberfläche des Wassers sehr stark reflektiert werden, so dass nur ein verhältnismässig geringer Teil ihrer Energie in das Wasser eindringt, verhalten sich die Lichtwellen in dieser Hinsicht umgekehrt. Ich denke, dass es vielleicht nicht ganz unmöglich wäre, dass die Wassertröpfchen in den von Bock untersuchten Dampfstrahlen, die von der Grössenordnung der Lichtwellen sind (vielleicht auch die grössten in der Luft frei schwebenden Wassertröpfchen), auf die durch ihre Mitte gehenden Lichtstrahlen wie dünne Blättchen durch Interferenz selektiv wirken könnten. Denken wir uns die Mantelfläche eines dünnen Zylinders symmetrisch durch eine Wasserkugel gelegt, so sind die Endflächen des so abgegrenzten »Wasserzylinders» zwar nicht vollständig eben, aber wenn ihre Abweichung von der ebenen Form nur ein kleiner Bruchteil der Wellenlänge des Lichtes ist, so kann man annäherungsweise von dieser Abweichung absehen (die Unebenheiten einer spiegelnden Fläche können ja auch unter derselben Voraussetzung vernachlässigt werden). Der Durchmesser der Wasserkugel darf andererseits nicht grösser als von der Ordnung der Lichtwellenlängen sein, damit irgend eine Farbe durch Interferenz (infolge mehrmaliger innerer Reflexion) ausgelöscht werden könne. Unter den verschiedenen Werten des Durchmessers, die einer auf eine bestimmte Farbe ausgeübten auslöschenden Wirkung entsprechen, dürfte es deshalb einen Wert geben, der für diese Wirkung der geeignetste ist.

Der Gangunterschied zwischen dem durch die Mitte des Tropfens direkt gegangenen Strahle (Strahlenbündels) und den in seinem Inneren zweimal reflektierten Strahle ist $= 2\,d$, falls d den Durchmesser des Tropfens bezeichnet. Damit eine Auslöschung stattfinde, muss $2\,d$ gleich einem

---

trum mit Ausnahme des violetten Teiles erstreckte. Eine Absorption von dieser grossen Breite, aber nicht eine so scharf begrenzte wie die von Wood beschriebene, scheint mir durch eine Resonanzwirkung der Metallkörnchen erklärt werden zu können.

ungeraden Vielfachen der halben Wellenlänge des Lichtes in dem betreffenden Medium sein. Ist diese Wellenlänge λ', die entsprechende Wellenlänge in Luft λ, n der Brechungsindex und h eine ganze Zahl, so hat man also folgende Bedingung für die Auslöschung:

$$2d = (2h+1)\frac{\lambda'}{2} = \frac{2h+1}{2n}\lambda$$

oder

$$d = \frac{2h+1}{4n}\lambda.$$

Da für Wasser $n = \frac{4}{3}$ ist, hat man also $d = \frac{(2h+1)3}{16}\lambda$. Setzt man hierin der Reihe nach $n = 0, 1, 2 \ldots\ldots$, so erhält man $d = \frac{3}{16}\lambda, \frac{9}{16}\lambda, \frac{15}{16}\lambda \ldots\ldots$ DerWert $d = \frac{15}{16}\lambda$ entspricht nun in der Tat den B o c k'schen Ergebnissen, nach denen diejenige Farbe am stärksten selektiv reflektiert wird, deren Wellenlänge annährend gleich dem Tropfendurchmesser ist. Auf ähnliche Weise würden vielleicht auch die Chitinkörnchen auf den Schuppen der Schmetterlingsflügel wirken können (das Chitin ist bekanntlich auch — oder kann wenigstens sein — eine durchsichtige Substanz). Es ist doch möglich, dass diese Wirkungen, falls sie in der Wirklichkeit überhaupt merkbar sind, nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Es wäre, scheint es mir, nicht ohne Interesse, die Möglichkeit dieser Überlegungen, die ich hier nur nebenbei vorgebracht habe, mathematisch näher zu untersuchen. Ich wäre auf sie überhaupt nicht eingegangen, falls nicht einige Versuche über den Durchgang H e r t z'scher Wellen durch eine dielektrische Kugel mich dazu veranlasst hätten. Bei diesen Versuchen bediente ich mich einer mit Petroleum gefüllten dünnwandigen Glaskugel, deren lichter Durchmesser $= 12{,}1$ cm war (wegen des starken Reflexionsvermögens des Wassers für H e r t z'sche Wellen musste ein für diese Wellen durchsichtigeres Medium gewählt werden). Diese Kugel wurde in einer der Kugel genau entsprechenden Oeffnung eines

sehr grossen (1×2 m²) Metallschirmes so angebracht, dass nur solche Strahlen zur Beobachtung gelangen konnten, die *durch* die Kugel gegangen waren. Das von dem Erreger ausgehende Strahlenbündel, das die Kugel durchsetzte, wurde von dem hinter dem Schirme aufgestellten Empfänger teilweise aufgefangen. Damit nur annäherungsweise parallele Strahlen aufgefangen werden sollten, war die Oeffnungsweite des zylindrisch-parabolischen Strahlensammlers des Empfängers nicht viel grösser als der Durchmesser der Kugel und der Abstand zwischen ihm und der Kugel möglichst gross. Wegen der Geringfügigkeit der durch die Offnung der Metallwand (sowohl in Anwesenheit als in Abwesenheit der Kugel) durchgelassenen Strahlungsintensität konnte dieser Abstand jedoch nicht grösser als etwa 60 cm sein, als der Erreger sich in der Entfernung 70 cm von der Metallwand befand. Der Standardindikator war auf gewöhnliche Weise in passender Entfernung vom Erreger seitlich aufgestellt. Durch Variieren der Periode des Erregers und des auf ihn abgestimmten Messresonators erhielt ich die in Fig. 4 wieder-

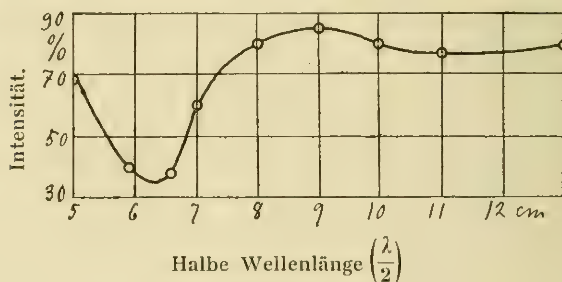


Fig. 4.

gegebene Kurve, deren Ordinaten die durch die Kugel gegangene Intensität in Prozenten der durch die leere Oeffnung gegangenen darstellen. Diese Kurve zeigt nun ein sehr ausgeprägtes Minimum bei des Abszisse $\lambda/2 = 6{,}3$ cm. Der Brechungsexponent des Petroleums für sowohl optische als H e r t z'sche Wellen ist bekantlich = c:a 1,4. Nach der auf S. 19 angegebenen Formel ist die halbe Wellenlänge ($\lambda/2$) derjenigen Strahlen, welche durch Interferenz geschwächt

werden können, $=\frac{2n}{2h+1}d$. Für $n=1{,}4$, $d=12{,}1$ und $h=2$ erhalten wir demnach $\lambda/2=6{,}8$ cm, welcher Wert mit dem soeben erwähnten ziemlich nahe übereinstimmt. Zieht man in Betracht, dass die mittlere Dicke des wirksamen »Petroleumzylinders» ein wenig kleiner als der Durchmesser der Kugel ist, so findet man eine noch bessere Übereinstimmung. Das bei der Abszisse $\lambda/2=9$ cm vorkommende Maximum und das zweite, sehr flache Minimum bei $\lambda/2=$ c:a 11,5 cm entsprechen ebenfalls angenähert den berechneten Werten $\frac{\lambda}{2}=\frac{2.1{,}4}{2.2}\times 12{,}1=8{,}5$ cm, bezw. $\frac{\lambda}{2}=\frac{2.1{,}4}{2.1+1}\times 12{,}1=11{,}3$ cm. Ich habe den Versuch noch bei einer etwas anderen Entfernung zwischen Kugel und Empfänger als bei der oben erwähnten wiederholt. Das Charaktäristische der Kurve in Fig. 4 blieb aber dabei erhalten. Ein deutliches Minimum bei $\lambda/2=6$ cm konnte auch dann beobachtet wenn, wenn der in diesem Falle sehr kurze Messresonator ohne Strahlensammler in dem (auf optischem Wege bestimmten) Brennpunkte der Petroleumkugel gehalten wurde. Auch bei Benutzung einer noch grösseren Kugel wurden analoge Beobachtungen gemacht. Alle diese Beobachtungen kann ich wenigstens vorläufig nicht auf andere Weise als durch Zuhilfenahme der oben entwickelten Hypothese erklären. Andere Umstände, wie Brechung und Beugung, können vielleicht auch mitgewirkt haben, obwohl ihre Berücksichtigung in diesem Falle ziemlich kompliziert sein dürfte.

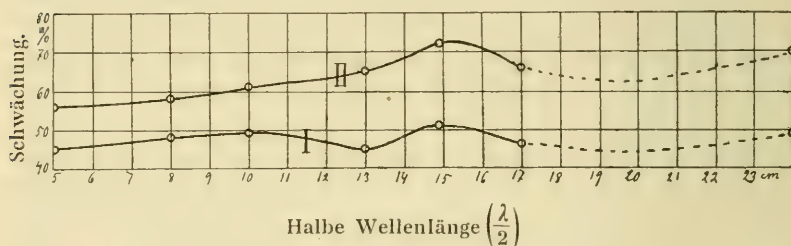
Versuche mit aus kugel- oder stabförmigen Resonatoren bestehenden Gittern.

A. Durchlässigkeitsversuche.

1. Ausser der schon vorher benutzten Kupferkugel wurden 35 ähnliche kupferne Hohlkugeln vom Durchmesser 7 cm hergestellt. Das Gestell, welches diese Kugeln trug, bestand

aus dünnen, an einem Holzrahmen befestigten Holzstäben, die an ihrer oberen Seite rinnenförmig ausgehöhlt waren. Mittelst kleiner Korkstücke wurde die Lage jeder Kugel stabilisiert.

Die Kugeln wurden zuerst in 7 horizontalen und 5 vertikalen Reihen so angeordnet, dass der gegenseitige Abstand zwischen den Mittelpunkten der benachbarten Kugeln = 9 cm war. Dieses Resonatorengitter, das bei den Durchlässigkeitsversuchen immer in genau dieselbe (mit Bezug auf die Öffnung möglichst symmetrische) Lage vor der Öffnung B in Fig. 1 (p. 8) gebracht wurde (der Abstand zwischen den Kugelmittelpunkten und der Ebene der Öffnung betrug 7,5 cm), gab die Schirmwirkungskurve I in Fig. 5. Nach



Halbe Wellenlänge $\left(\frac{\lambda}{2}\right)$

Fig. 5.

Vergrösserung des Abstandes zwischen Messresonator und Gitter um 6,5 cm (dass Gitter blieb dabei in unveränderter Lage vor der Öffnung B) erhielt ich eine mit I ganz übereinstimmende Kurve, welches zeigt, dass mehrfache Reflexionen zwischen Gitter und Empfängerspiegel keine merklichen Störungen erzeugten (sogar wenn der Empfänger nach Entfernung des 50 cm langen Trichters U in Fig. 1 unmittelbar hinter dem Rohre A aufgestellt wurde, veränderte sich die Schirmwirkungskurve nicht wesentlich). Die Kurve II wurde mit einem möglichst dichten Gitter erhalten, indem bei ihrer Aufnahme der Abstand zweier benachbarter Kugelmittelpunkte kaum 8 cm war. Aus einem Vergleich dieser Kurven mit der Kurve I in Fig. 2 (p. 9), die sich auf die Wirkung einer einzigen Kugel von gleichem Durchmesser bezieht, ergibt sich, *dass der maximalen Schirmwirkung der*

aus gleich grossen kugelförmigen Resonatoren zusammengesetzten Gitter eine etwas grössere Wellenlänge der auffallenden Strahlen entsprach als der einer einzigen freistehenden Kugel von gleicher Grösse. Gleichzeitig findet man auch, dass die mit den Gittern erhaltenen Schirmwirkungsmaxima noch flacher verlaufen als das mit der isolierten Kugel erhaltene. Auf die Verschiebung der Schirmwirkungsmaxima sowie auf die bei $\lambda/2 = 13$ cm vorkommenden Einbiegungen der Kurven I und II in Fig. 5 komme ich noch zurück bei der Erörterung der Reflexionsversuche (p. 27), durch welche noch deutlichere und regelmässigere Kurven erhalten wurden.

Mit den in der Einleitung (p. 6) erwähnten W o o d'schen Resonanzversuchen mit den längsten Wärmewellen stimmen die in Fig. 5 dargestellten Versuchsergebnisse in mehreren Beziehungen recht gut überein. Für eine Wellenlänge, die viermal so gross ist wie der Durchmesser der Kugeln, ist die Schwächung nach der Kurve I in Fig. 5 nicht ganz 50 %, und nach den W o o d'schen Beobachtungen ist sie in dem entsprechenden von ihm untersuchten Falle, wo die Verteilungsdichte der Quecksilberkügelchen, wie es scheint, ein wenig kleiner war, 42 %. Der Verlauf der Kurve I zeigt übrigens, in Übereinstimmung mit den W o o d'schen Ergebnissen, dass in dem soeben betrachteten Falle die Schwächung für kurze Wellen kaum kleiner war als für grosse Wellen ($\lambda/2 = 24$ cm). Wenn der Durchmesser der Kugeln im Mittel ein wenig kleiner als die halbe Wellenlänge und die Kugeln etwas mehr als im vorigen Falle zusammengedrängt waren, so betrug die Schwächung bei den W o o d'schen Versuchen 50 %, während sie in dem entsprechenden von mir untersuchten Falle nach der Kurve I in Fig. 5 c:a 48 % war. Bei der dieser Kurve entsprechenden Verteilungsdichte der Resonatoren bedeckten diese fast genau 50 % von der (900 cm² messenden) Fläche der Öffnung B in Fig. 1 (p. 8). Es stimmt dieses Prozent mit dem mittleren, auch für grössere Wellenlängen geltenden Schwächungsprozent sehr nahe überein. Dasselbe trifft auch mit Bezug auf die Kurve II zu. In diesem Falle bedeckten nämlich die Resonatoren 55 % von der Fläche der Öffnung B, und mit abnehmender Wellenlänge nähert sich

in der Tat das Schwächungsprozent diesem Werte, während es für grosse Wellen ($\lambda/2 = 24$ cm) nicht viel grösser ist. *Die Kugeln vermochten also im allgemeinen* (d. h. wenn die Wellen nicht gerade in Resonanz mit den Kugeln standen) *und im Mittel*[1]) *nur den auf sie fallenden Teil der Energie der Wellenfront aufzuhalten*, was auch in vollständigem Einklang mit einer ähnlichen von Wood gezogenen Schlussfolgerung (siehe Einl. p. 6) steht.

2. Durch Versuche mit aus geradlinigen (rechteckigen) Resonatoren zusammengesetzten Gittern ist Schaefer[2]) zu dem Ergebnis gekommen, dass bei dichten Gittern die Schirmwirkungskurve sich ändert, wenn man die Abstände der Resonatoren ändert. Er setzt voraus, dass ein Maximum der Schirmwirkung stets eintritt, wenn die Eigenwellenlänge der Resonatoren mit der Wellenlänge der einfallenden Schwingungen übereinstimmt. Die bei der Zusammendrängung der Resonatoren eintretende Verschiebung des Maximums der Schirmwirkung führt er auf die veränderte Kapazität und wechselseitige Induktion der Gitterelemente zurück. Bei einem System von parallel nebeneinander liegenden Resonatoren hat er experimentell stets eine Verschiebung des Schirmwirkungsmaximums nach der Seite der *kleineren* Wellen hin gefunden. Um die erwähnten Anschauungen zu prüfen, machte ich einige Versuche mit aus geradlinigen Elementen zusammengesetzten Gittern, die vor der Öffnung B des vor dem Empfänger stehenden langen Rohres angeordnet wurden. Die Kurve I in Fig. 6 wurde mit einem aus 6 nebeneinander und parallel zur elektrischen Kraft orientierten geradlinigen Elementen bestehenden Gitter erhalten; der gegenseitige Abstand der benachbarten aus 13,0 cm langen und 0,7 mm dicken Kupferdrähten bestehenden Resonatoren betrug 5 cm. Das Maximum dieser Kurve ist in der Tat von dem mit einem einzelnen Resonator erhaltenen Schirmwirkungsmaximum (Kurve II in Fig. 2, p. 9, die in Fg. 5 als gestrichelt wiedergegeben ist) bedeutend nach der Seite der

[1]) Bei der benutzten Versuchsanordnung schwächten die vor der Mitte der Öffnung stehenden Kugeln die Strahlen etwas mehr als die seitlichen.

[2]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 16 p. 106, 1905.

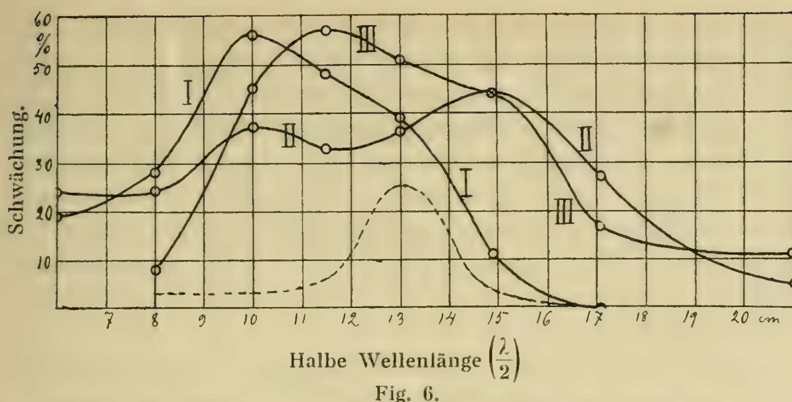


Fig. 6.

kürzeren Wellen hin verschoben. Durch Versuche mit mehreren parallel nebeneinander liegenden »Sekundärerregern» von gleicher Periode hatte ich früher[1]) gefunden, dass nur eine sehr enge Koppelung gleich langer Leiter eine Verschiebung der Eigenwellenlänge des Systems und zwar nach den längeren Wellen hin bewirkte. Da es mir deshalb als zweifelhaft erschien, ob die Verschiebung des Maximums der Kurve I in Fig. 6 auf einer entsprechenden Verkleinerung der Eigenperiode des Gitters beruhe, wiederholte ich die Durchlässigkeitsversuche mit einem Gitter, das sich von dem zuletzt benutzten nur darin unterschied, dass in die Mitte eines jeden der 13 cm langen Resonatoren ein 3 cm langer und nur 0,02 dicker Eisendraht eingeschaltet war.

Ich erhielt dann die Schirmwirkungskurve II in Fig. 6, welche zwei Maxima zeigt, von denen das höhere an derselben Stelle liegt, wie das von einem einzelnen Gitterelement erzeugte Absorptionsmaximun (Kurve III in Fig. 2). Das zweite und zugleich schwächere Maximum der Kurve II entspricht dagegen dem Maximum der Kurve I. Bei dem zuletzt benutzten Gitter war die durch die Eigenschwingungen bedingte sekundäre Ausstrauhlung infolge der eingeschalteten dünnen Eisendrähte sehr schwach, so dass die durchgehenden Wellen verhältnismässig wenig durch diese Sekundärstrahlung beeinflusst werden konnten. Die bei dem

[1]) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. *40*, p. 1016, 1913.

zuerst angewandten Gitter beobachtete Verschiebung des Absorptionsmaximums (Kurve I) dürfte demnach nicht von einer Veränderung der Eigenperiode, sondern von einer verhältnissmässig starken Sekundärstrahlung herrühren (durch die Sekundärstrahlung wirken auch die einzelnen Elemente dieses Gitters bedeutend stärker aufeinander ein als die des zweiten Gitters). Da die beiden Gitter sonst geometrisch gleich waren, kann die Verschiedenheit ihrer Absorptionskurven nicht aus Beugungen in dem gewöhnlichen Sinne dieses Wortes herrühren.[1])

Dass in der Tat die Eigenperiode dieser Gitter von der eines einzelnen isolierten Elementes nicht merkbar abwich, konnte schliesslich noch durch einen direkten Versuch nachgewiesen werden. Nach der von L. Boltzmann zuerst angegebenen Methode[2]) mit zwei verschiebbaren Metallspiegeln wurde zuerst die halbe Eigenwellenlänge eines geradlinigen Messresonators zu 13,0 cm festgestellt. Durch Wiederholung dieser Wellenlängenmessung mit demselben Messresonator als Element des zuerst benutzten Gitters (dessen Ebene dann zu den von den Spiegeln reflektierten Strahlen senkrecht war) konnte keine Veränderung der halben Wellenlänge, wohl aber eine grössere Dämpfung der Eigenschwingungen der Gitterelemente beobachtet werden.

3. Schliesslich untersuchte ich noch das Schwächungsvermögen eines Gitters, das aus mehreren horizontalen Reihen geradliniger Elemente bestand. Die einzelnen, vertikal orientierten Gitterdrähte bestanden wieder aus 13 cm langen und 0,7 mm dicken Kupferdrähten, wobei der Abstand zweier benachbarter zu derselben horizontalen Reihe gehörender Drähte 7 cm war. Damit die Enden der Drähte nicht zu nahe aneinander sein würden, waren die Reihen so angeordnet, wie aus Fig. 7 hervorgeht, die einen Teil des Gitters vor-

---

[1]) Die Entstehung der von Resonatoren ausgehenden »Sekundärwellen» kann allerdings nach H. Poincaré durch eine vom Resonator bewirkte »Diffraktion» erklärt werden, die jedoch von der gewöhnlichen Diffraktion sehr verschieden ist (siehe meinen Aufsatz: »Über sekundäre elektrische Schwingungen», Ann. d. Phys. *40*, 1913, p. 994, Fussnote 4).

[2]) I. Klemenčič und P. Czermak, Wied. Ann. *50*, p. 174, 1893.

stellt. Der mit *a* bezeichnete Abstand betrug c:a 1 cm. Das Schwächungsvermögen dieses Gitters für verschieden lange Wellen wird durch die Kurve III in Fig. 6 dargestellt. Das Maximum dieser Kurve, das bei $\lambda/2 = 11{,}5$ cm liegt, ist auch etwas, obwohl nicht so viel wie das der Kurve I, nach den kleineren Wellenlängen hin verschoben.

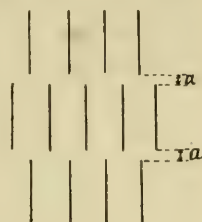


Fig. 7.

B. Reflexionsversuche.

1. Bei diesen Versuchen bediente ich mich der in Fig. 8 angegebenen Anordnung. Der mit dem Trichter *U* versehene Empfänger *R* stand in der Nähe des Erregers *O*. Wie in Fig. 1 p. 8) bezeichnet I wieder den Standardindikator. Der Einfalls- und der Reflexionsvinkel (α) der am Gitter *G* reflektierten Strahlen betrugen c:a 13°, und der elektrische Vektor der Wellen war zur Einfallsebene senkrecht orientiert. Die vom Gitter reflektierte Strahlungsintensität wurde stets mit dem von einem 71 cm hohen und 61 cm breiten ebenen Kupferspiegel total reflektierten Intensität verglichen und in Prozenten von ihr ausgedrückt.

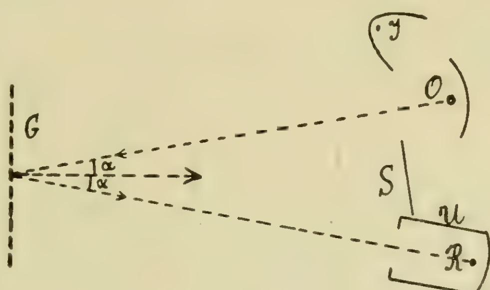


Fig. 8.

Die Gitter bestanden wieder zunächst aus den früher benutzten kupfernen Hohlkugeln, die in 7 horizontalen und 5 vertikalen Reihen angeordnet waren. Je nachdem der Abstand der Mittelpunkte der benachbarten Kugeln bezw. 14, 9 oder 8 cm war, erhielt ich durch Variieren der Wellenlänge des Erregers und des auf ihn abgestimmten Empfän-

gers die Kurven I, II und III in Fig. 9 [1]). *Das aus kugelförmigen Resonatoren zusammengesetzte Gitter zeigte also in jedem Falle ein deutliches, obwohl ziemlich flaches Reflexionsmaximum, und zwar verschob sich dieses Maximum mit zunehmender Verteilungsdichte der Resonatoren etwas nach der Seite der längeren*

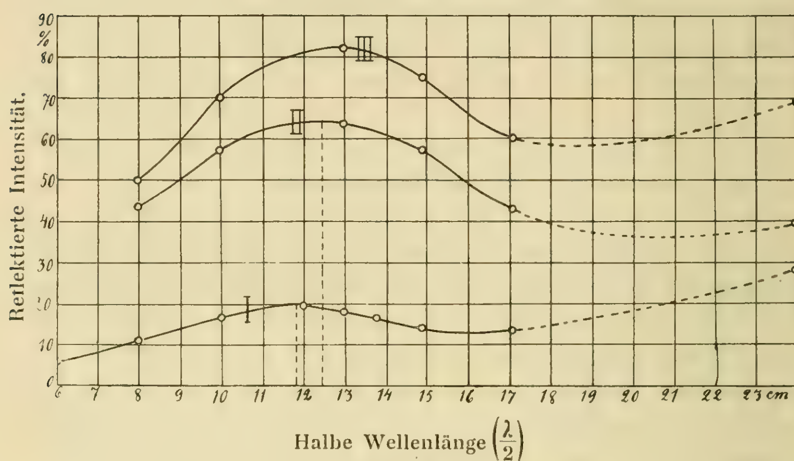


Fig. 9.

Wellen hin. [2]) Aus einem Vergleich der Kurven II und III mit den entsprechenden Schirmwirkungskurven I und II in Fig. 5 (p. 22) ergibt sich, dass das Maximum des Reflexionsvermögens mit dem des Schwächungsvermögens nicht zu-

---

[1]) Eine Anordnung der Gitterelemente in 6 horizontalen und 6 vertikalen Reihen (quadratische Form des Gitters) veränderte die Reflexionskurven in keiner Weise. Die Beugungen an den Rändern des Gitters waren also ohne merklichen Einfluss.

[2]) Man könnte vielleicht dieses Ergebnis als ein Analogon zu den von Planck aus seiner elektromagnetischen Dispersionstheorie für die selektive Absorption des Lichtes in einem stark absorbierenden Medium gezogenen Schlussfolgerungen (vgl. oben p. 2) ansehen. Die Voraussetzungen der Planck'schen Theorie (ausgesprochene Eigenperiode der Resonatoren, Abstand zweier benachbarten Resonatoren gross gegen die Lineardimensionen eines Resonators und klein gegen die im Medium fortschreitenden Wellen) waren allerdings bei keinem von den obigen Versuchen streng erfüllt. Bei den dichteren Gittern waren die Eigenschwingungen wahrscheinlich stärker gedämpft und wohl auch ein wenig langsamer als bei dem »lichten» Gitter.

sammenfiel, sondern einer etwas kleineren Wellenlänge entsprach.

2. Da es denkbar war, dass die Lage der Reflexionsmaxima dadurch beeinflusst sei, dass der Einfallsvinkel nicht gleich Null war, versuchte ich die Reflexion bei normaler Inzidenz zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine grosse rektanguläre Scheibe aus 8 mm dickem Spiegelglas in vertikaler, um 45° gegen die primären Strahlen geneigter Stellung so aufgestellt, dass die durch diese Scheibe gegangenen Strahlen das Resonatorengitter senkrecht trafen und nach ihrer Zurückwerfung teilweise von derselben Scheibe seitwärts in den Empfängertrichter reflektiert wurden. Es gelang mir aber nicht, auf diese Weise eine genügend reine Wirkung zu erhalten. Die Reflexionsversuche wurden deshalb nach der früheren Methode bei einem grösseren Einfallswinkel zum Teil wiederholt. Es zeigte sich dann bei Vergrösserung des Einfallswinkels von 13° zu 25°, dass das Reflexionsmaximum ihre Lage nicht merkbar änderte. Sowohl die Höhe dieses Maximums als auch die den grösseren Wellenlängen entsprechenden Ordinaten der Reflexionskurve waren jedoch bei dem grösseren Einfallswinkel etwas grösser als bei dem kleineren. Je schiefer die Strahlen einfallen, um so »dichter» erscheint in der Tat das Gitter in der Richtung dieser Strahlen, obwohl die Erscheinung andererseits dadurch kompliziert wird, dass bei schiefer Inzidenz die verschiedenen vertikalen Resonatorenreihen nicht gleichzeitig zum Schwingen erregt werden [1]. Auch die Kurven II und III in Fig. 9 zeigen deutlich, dass *mit zunehmender Verteilungsdichte der Resonatoren das Reflexionsvermögen für alle Wellen beträchtlich zunahm.* [2]

[1] Mit Hilfe von Resonatorengittern dürfte es möglich sein, elektromagnetische Analoga zu den neuerdings entdeckten, durch Molekulargittern hervorgerufenen Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen nachzuweisen.

[2] Dass die beobachteten Reflexionsmaxima ein wenig höher als die entsprechenden Schirmwirkungsmaxima (Kurven I und II in Fig. 5) sind, dürfte auch zum Teil darauf beruhen, dass die Reflexion nicht bei normaler Inzidenz stattfand. Da die Versuchsanordnungen bei den Durchlässigkeits- und den Reflexionsversuchen einander nicht vollständig entsprachen, ist es zwecklos, auf die Höhendifferenz der erwähnten Kurven näher ein-

3. Nach den theoretischen Untersuchungen von Mie (siehe Einl. p. 3) würde bei einer isoliert gedachten Kugel vom Durchmesser 7 cm dem Maximum der diffus reflektierten Strahlung eine halbe Wellenlänge $\lambda/2 = 10{,}8$ cm entsprechen (vgl. die Fussnote 2 auf S. 10). Da nun, wie wir gesehen haben, das Reflexionsmaximum bei einem aus kugelförmigen Elementen bestehenden Resonatorensystem sich mit zunehmender Verteilungsdichte der Resonatoren nach den längeren Wellen hin verschiebt, lässt sich auch die Abweichung, welche die mit dem lichtesten Gitter gefundene Lage des Reflexionsmaximums (Kurve I in Fig. 9), $\lambda/2 = 11{,}8$ cm, von der des Mie'schen Strahlungsmaximums zeigt, durch die Anhäufung mehrerer Resonatoren sehr gut erklären. Wie im voraus zu erwarten war, verlaufen die Reflexionsmaxima (Fig. 9) sehr flach. Berücksichtigt man nur denjenigen Anteil der an einer metallischen Kugel erregten Schwingung, welcher vom Typus der ersten Eigenschwingung ist, so ergibt sich aus den Thomson'schen Formeln (siehe p. 10), wie Pockels (l. c.) bemerkt hat, dass an den Grenzen des Intervalles von $\lambda = {}^2/_3\,\lambda'$ bis $\lambda = {}^4/_3\,\lambda'$, wo λ' die der maximalen Resonanz entsprechende Wellenlänge ist, die Intensität der von der Kugel zerstreuten Wellen noch $0{,}5$ bezw. $0{,}68$ ihres Maximalwertes betrüge. Dies stimmt nun in der Tat mit der Form der Kurve I in Fig. 9 sehr nahe überein. Es ist nämlich für $\lambda'/2 = 11{,}8$ cm die reflektierte Intensität $= 20\,\%$, während sie für $\lambda/2 = {}^2/_3 \times 11{,}8 = 7{,}9$ cm *11* % und für $\lambda/2 = {}^4/_3 \times 11{,}8 = 15{,}7$ cm *13* oder *0,65* × *20* % beträgt. Auf ähnliche Weise ergibt sich, dass die Maxima der Kurven II und III noch flacher verlaufen als das der Kurve I[1]). Der flache Verlauf der Reflexionsmaxima bestätigt den schon früher (p. 17) gezogenen Schluss, *dass eine durch kugelförmige metallische*

---

zugehen. Man sieht jedoch, dass die Reflexionsmaxima sich von den übrigen Teilen der Kurven etwas mehr erheben als die entsprechenden Schirmwirkungsmaxima. Eine eventuelle Ursache dazu wird später (p. 37) erwähnt.

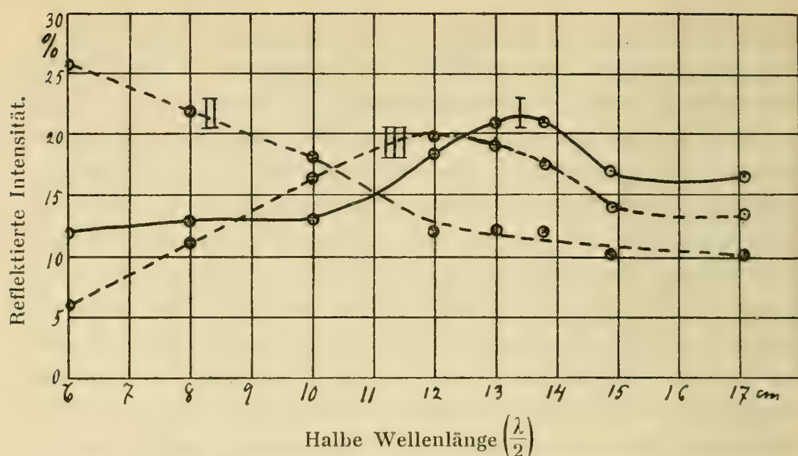
[1]) Nach der Kurve II ist für $\lambda'/2 = 12{,}4$ cm die reflektierte Intensität $= 64\,\%$, während die für $\lambda/2 = {}^2/_3 \times 12{,}4 = 8{,}3$ cm *45* oder *0,70* × *64* % und für $\lambda/2 = {}^4/_5 \times 12{,}4 = 16{,}5$ cm *46* oder *0,72* × *64* % beträgt. Das Maximum der Kurve III ist ungefähr ebenso flach wie das der Kurve II.

Resonatoren bewirkte scharfe selektive Reflexion bezw. Absorption) des Lichtes nicht möglich ist, dass aber sehr breite, durch Resonanz erzeugte Maxima vorkommen können [1]).

4. Die bisher untersuchten, aus Metallkugeln bestehenden Gitter unterscheiden sich indessen von den entsprechenden »optischen Resonatorengittern» (von Wood und Kossonogoff) darin, dass diese von auf Glas niedergeschlagenen Metallpartikelchen bestehen, während jene mit keinem Dielektricum — mit Ausnahme der dünnen Holzträger — verbunden sind. Da es nun aber denkbar ist, dass das an der Glasfläche reflektierte Licht mit dem an dem Metallniederschlage reflektierten interferieren könnte, wodurch schärfere Reflexionsmaxima würden erzeugt werden, untersuchte ich noch das Reflexionsvermögen eines Resonatorensystems, dessen kugelförmige Elemente sich unmittelbar vor einem 70 cm × 80 cm weiten und 3 mm dicken ebenen Glasscheibe befanden. Die Kupferkugeln (dieselben wie bei den früheren Versuchen) waren dabei so verteilt, dass der gegenseitige Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Kugeln = 14 cm war. Bei jeder Wellenlänge der auffallenden Strahlen wurden nicht nur die von diesem mit Glaswand versehenem Resonatorensystem reflektierte Intensität, sondern auch die von der Glaswand allein und die von dem Metallkugelsystem allein (ohne Glaswand) reflektierte Intensität gemessen und mit der von einem ebenen Kupferspiegel total reflektierten Strahlungsintensität verglichen bezw. in Prozenten von ihr ausgedrückt. Der Einfalls- und der Reflexionswinkel waren bei diesen Versuchen = 12°. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 dargestellt. Wenn man die verschiedenen Kurven mit einander vergleicht, so findet man nun in der Tat eine deutliche, obwohl schwache Interferenzwirkung von der erwähnten Art. Das Maximum der Kurve I würde sich noch steiler erheben (von der linken Seite aus), falls nicht die

---

[1]) Um zu entscheiden, ob die oben (p. 12—14) beschriebenen mit dielektrischen Kugeln gemachten Beobachtungen wirklich mit den Eigenschwingungen dieser Körper etwas zu tun haben, wäre es von Bedeutung gewesen, das Reflexionsvermögen von aus solchen Kugeln zusammengesetzten Gittern zu untersuchen. Ich hoffe solche Versuche bald ausführen zu können.



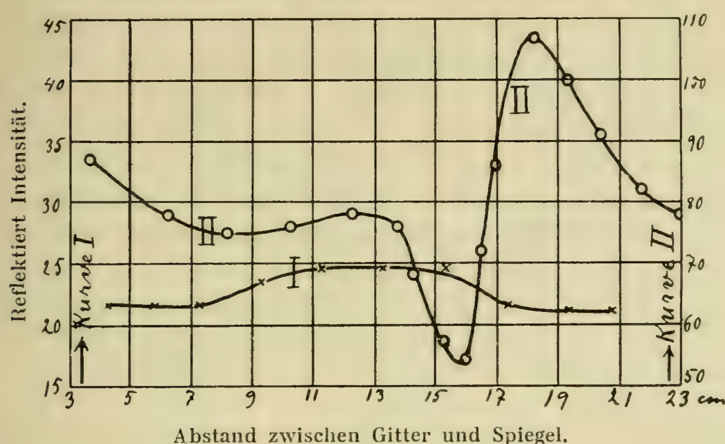
Kurve I: Resonatorensystem mit Glaswand.
„ II: Glasvand ohne Resonatorensystem.
„ III: Resonatorensystem ohne Glaswand.

Fig. 10.

Kurve II — wegen der Interferenz, die zwischen den an den beiden Oberflächen der Glasscheibe reflektierten elektrischen Wellen stattfand — von der horizontalen Richtung abweichen würde. Es scheint demnach möglich, dass eine ähnliche und sogar noch etwas ausgeprägtere Wirkung (der zuerst erwähnten Art) des Glases auch bei den entsprechenden optischen Versuchen stattfinden könnte. Scharfe Absorptionsstreifen dürften doch kaum auf diese Weise erzeugt werden können.

5. Ich versuchte noch und zwar auf eine andere Weise, eine Interferenz zwischen den von einem Resonatorengitter und den von einem hinter ihm befindlichen *Metallspiegel* zurückgerworfenen Strahlen nachzuweisen. Der früher benutzte Kupferspiegel war dabei in unveränderter Lage so aufgestellt, dass der Einfallswinkel der auf ihn fallenden Strahlen 12° betrug, während das zu ihm parallele Resonatorengitter in verschiedene Entfernungen vor ihm gebracht wurden. Die Intensität des resultierenden reflektierten Strahlenbündels wurde auf gewöhnliche Weise mit dem mit Empfängertrichter versehenen Messresonator ge-

messen. Die halbe Eigenwellenlänge des Erregers und des mit ihm isokronen Messresonators war unverändert = 13 cm. Das vorher erwähnte aus Kupferkugeln bestehende »lichte» Gitter gab auf diese Weise die Kurve I in Fig. 11, während



Abstand zwischen Gitter und Spiegel.
Fig 11.

die Kurve II mit dem auf S. 26 beschriebenen aus geradlinigen 13 cm langen Kupferdrähten bestehenden Gitter erhalten wurde.

6. Um die Maxima und Minima dieser Kurven deuten zu können und um ausserdem einen Einblick in die von den »Sekundärwellen» bei den früher beschriebenen Durchlässigkeitsversuchen ausgeübte Wirkung zu gewinnen, war es nötig, die Phasenverzögerung der elektrischen Wellen bei ihrer Reflexion an Resonatorengittern zu kennen. Durch Interferenzversuche nach der Boltzmann'schen Anordnung mit zwei verschiebbaren Spiegeln konnte die Phasenänderung bei der Reflexion an einem ebenen Resonatorensystem mit der bei der Reflexion an einem ebenen Metallspiegel (die bekanntlich $= \pi$ ist) verglichen werden, wenn bei dieser Versuchsanordnung der eine verschiebbare Spiegel durch das Resonatorengitter ersetzt wurde. Durch Parallelverschiebung des Resonatorengitters in der Richtung nach hinten (im Verhältnis zum Erreger) von dem neben ihm

stehenden festen Metallspiegel und Messung der resultierenden reflektierten Intensität erhielt ich, als die halbe Wellenlänge der Wellen = 13 cm war, die Interferenzkurven I und II in Fig. 12, von denen jene sich auf das vorher benutzte

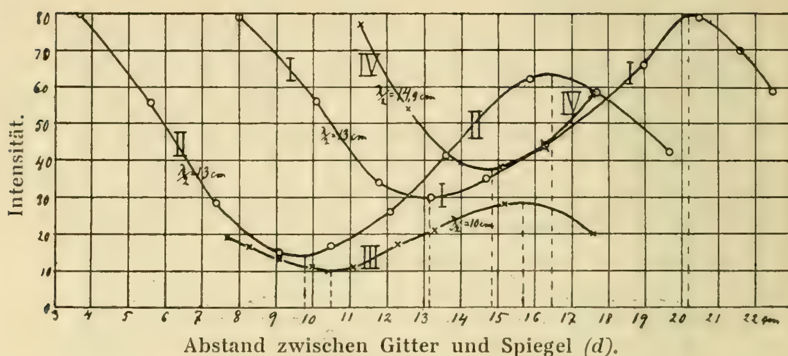


Fig. 12.

Kugelresonatorensystem und diese sich auf das Drahtgitter bezieht. Unter dem Abstande zwischen dem Kugelgitter und dem feststehenden Spiegel wird dabei der Abstand zwischen der Spiegelebene und der durch die Kugelmittelpunkte gelegten Ebene verstanden. Wenn man den Einfallswinkel mit α und den gegenseitigen Abstand des Spiegels und des Resonatorensystems mit d bezeichnet, so beträgt der Gangunterschied der interferierenden Strahlenbündel $2d \cos \alpha$. Da bei diesen Versuchen $\alpha = 12°$ und $\lambda/2 = 13$ cm waren, ergibt sich aus den Kurven I und II in Fig. 12, dass *die Phasenänderung der elektrischen Kraft bei der Reflexion an dem mit den Wellen annähernd isokronen Kugelgitter sich kaum von 0 (oder 2π) unterscheiden konnte, während sie bei dem Drahtgitter angenähert $= \pi/2$ war*[1]. Auch wenn die halbe Wellenlänge der

[1]) Wenn man den Abstand zwischen Kugelgitter und Spiegel von der vorderen Tangentialfläche der Kugeln rechnen würde — was allerdings nicht als plausibel erscheint, da die Kugeln als Emissionszentra für die reflektierten Strahlen aufgefasst werden müssen — so würde man für die Phasenänderung am Kugelgitter auch den Wert $\pi/2$ erhalten. Für die durch die Umwandlung primärer Wellen in Sekundärwellen bedingte Phasenverzögerung habe ich früher (Ann. d. Phys. 7, p. 836, 1902) im Falle eines ge-

einfallenden Wellen *10,0 cm* bezw. *14,9 cm* war, so war, wie die Kurven III und IV in Fig. 12 zeigen, die von dem Kugelgitter bewirkte Phasenänderung sehr nahe gleich Null (oder eventuell 2π). Ob bei wachsender Wellenlänge, wie die Lage des Minimums der Kurve IV anzudeuten scheint, eine merkbare Phasenverzögerung allmählich eintrat, mag hier unentschieden bleiben. Dass das Maximum der Kurve III bei $\lambda/2 = 10{,}5$ cm und nicht bei $\lambda/2 = 10$ cm (oder eigentlich 10.1 cm) liegt, könnte vielleicht als ein Zeichen von einer Phasenbeschleunigung (oder eventuell von einer vom Werte 2π abnehmender Phasenänderung) gedeutet werden. Wegen der Grösse der Kugeln, die bei abnehmender Wellenlänge immer mehr an Bedeutung gewann, und wegen der geringen »Dichte» des Gitters, dürfte jedoch die Wellenfront der reflektierten Strahlung ziemlich unregelmässig gewesen sein.

7. Kehren wir jetzt zu den Kurven in Fig. 11 zurück, so finden wir, dass das Maximum der Kurve I, dem ein Abstand zwischen Spiegel und Gitter = der halben Wellenlänge 13 cm annähernd entspricht, sich nicht einfach durch die Zusammenwirkung der vom Spiegel und der vom Gitter zurückgeworfenen Strahlen erklären lässt, da bei dieser Lage des Gitters die Phasendifferenz der beiden reflektierten Strahlenbündel $= 3\pi$ wäre, infolgedessen sie im Gegenteil einander schwächen müssten. Nun wirken aber die Kugeln bei jeder Lage des Gitters sehr stark zerstreuend auf die sie treffenden Strahlen, wodurch das in den Empfängertrichter gelangende Strahlenbündel stets geschwächt wird. Beim Abstande 13 cm vom Spiegel befindet sich das

---

radlinigen mit den Primärwellen isokronen Sekundärleiters einen Wert $= {}^3/_4\pi$ gefunden. Es wirkten nämlich zwei in der Nähe von einander befindliche isokrone Resonatoren so auf einander ein, als ob diese Phasenverzögerung in Abständen vom Sekundärerreger, die von der Grössenordnung einer halben Wellenlänge waren, einen Mittelwert von ${}^3/_4\pi$ hätte. »Mit abnehmendem Abstande vom Sekundärerreger schien diese Grösse sich aber dem Werte π, mit wachsendem Abstande einem kleineren Werte, eventuell $\pi/2$, zu nähern.» Bei einem Gitter, das aus vielen einander beeinflussenden Elementen besteht, braucht übrigens die Phasenänderung nicht notwendig gleich der von einem isolierten Elemente bewirkten Phasenänderung zu sein.

Resonatorensystem annähernd in einem Knoten der stehenden Wellen, welche durch die am Spiegel stattfindenden (allerdings nicht ganz senkrechten) Reflexion der primären Wellen entstanden sind. Die durch Zerstreuung bewirkte Schwächung ist hier geringer, als wenn das Gitter sich in einem Bauch der stehenden Wellen befände. Durch das bei jedem Abstande vom Spiegel stattfindende Überwiegen der durch die Zerstreuung bewirkten Schwächung über die zuerst erwähnte Interferenzwirkung scheint mir die Lage des übrigens sehr flachen Maximums der Kurve I erklärt werden zu können. — Was wieder das scharfe Minimum der Kurve II betrifft, das im Abstande 15,8 cm vom Spiegel beobachtet wurde, so lässt sich dies als eine Wirkung der von den drahtförmigen Gitterelementen ausgehenden und vom Spiegel reflektierten Sekundärwellen erklären. Da nämlich dem Wegunterschiede $2 \times 15{,}8/\cos 12^\circ = 32{,}4$ cm eine Phasenverzögerung von $2\frac{1}{2}\pi$ entspricht, wirken diese Wellen auf die in den Gitterelementen durch die Primärwellen erregten, noch bestehenden Schwingungen mit der relativen Phasenverzögerung $\pi/2 + 2\frac{1}{2}\pi + \pi = 4\pi$ und verstärken also diese Schwingungen und folglich auch die von den Gitterelementen emittierten Sekundärwellen. Zwischen den vom Spiegel reflektierten Primärwellen und den soeben erwähnten Sekundärwellen (die sich an der vorderen Seite des Gitters zu der von ihm selektiv reflektierten Strahlung zusammensetzen) besteht nun die Phasendifferenz $(2\frac{1}{2}\pi + \pi) - \pi/2 = 3\pi$, welche das Minimum der Kurve II erklärt. Auch das Maximum dieser Kurve beim Abstande 18 cm vom Spiegel lässt sich durch das Zusammenwirken der primären und der sekundären Wellen erklären. Bei dem Drahtgitter waren die Elemente viel dichter angeordnet als bei dem Kugelgitter und ausserdem hatten sie in jenem Falle eine ausgesprochenere Eigenperiode. Die verschiedene Gestalt der Kurven I und II in Fig. 9 wird hierdurch erklärlich.

8. Bei der Erörterung der Durchlässigkeitsversuche wurde auf einige Eigentümlichkeiten in der Form der erhaltenen Schirmwirkungskurven hingewiesen, die nun, wie es scheint, auf eine Einwirkung der von den Resonatoren

ausgehenden Sekundärwellen zurückgeführt werden können. Zuerst ist die bei der Abszisse $\lambda/2 = 13$ cm vorkommende Einbiegung der Kurven I und II in Fig. 5 (p. 22) leicht zu verstehen, wenn man beachtet, dass nach der auf S. 34 beschriebenen Versuchen die von dem Kugelgitter ausgehenden »Sekundärwellen» mit den durchgelassenen 26 cm langen Primärwellen mit einer von 0 (oder 2π) kaum abweichenden Phasendifferenz im Messresonator interferieren. Diese Einbiegungen haben zur Folge, dars die Schirmwirkungsmaxima nicht mit den Reflexionsmaxima zusammenfallen, sondern im Verhältnis zu diesen nach den längeren Wellen hin verschoben werden. Dass für $\lambda < \lambda_0$ (λ_0 = der Eigenwellenlänge der Kugeln) das Reflexionsvermögen der Kugelgitter bei abnehmender Länge (λ) der einfallenden Wellen rascher sank wie das Schwächungsvermögen (vgl. die Kurven in Fig. 5, p. 22 und Fig. 9, p. 28 sowie die Fussnote 2, p. 29) lässt sich wenigstens zum Teil dadurch erklären, dass bei den Durchlässigkeitsversuchen die Phasendifferenz zwischen den von den durchgelassenen Primärwellen und den von den »Sekundärwellen» im Messresonator erregten Schwingungen mit abnehmender Wellenlänge schliesslich einen so grossen Wert erreichte, dass diese Schwingungen einander schwächten. Die Verschiebung der Maxima der Kurven I und III in Fig. 6 (p. 25) nach der Seite der kürzeren Wellen hin lässt sich ebenfalls dadurch erklären, dass die von den geradlinigen Gitterelementen ausgehenden »Sekundärwellen» nur um c:a $\pi/2$ gegen die durchgelassenen Primärwellen verzögert waren, wenn diese Wellen mit den Eigenschwingungen der Gitterelemente isokron waren. Bei abnehmender Länge der primären Wellen und unverändertem Resonatorensystem näherte sich nämlich, wie ich durch besondere Versuche feststellte, die erwähnte Phasendifferenz schnell dem Werte π.

Dass auch bei dem aus 13 cm langen Kupferdrähten bestehenden Gitter das Reflexionsmaximum an einer anderen Stelle als das Schirmwirkungsmaximum lag, geht aus Fig. 13 hervor, wo die Kurve I das Reflexionsmaximum dieses Gitters für verschieden lange Wellen darstellt und die gestrichelte Kurve II mit der für dasselbe Gitter früher er-

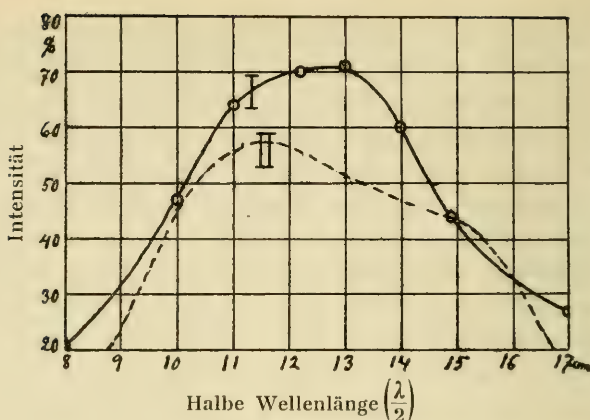


Fig. 13.

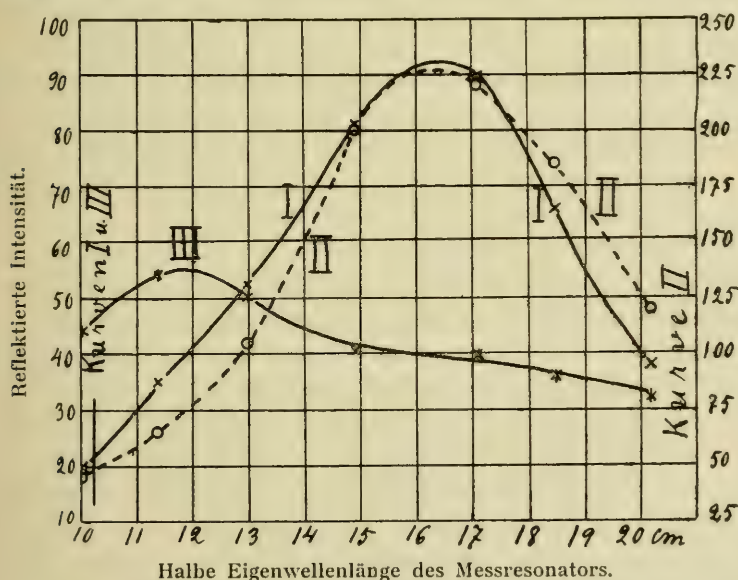
haltenen Schirmwirkungskurve III in Fig. 6 identisch ist. Man erhält beinahe den Eindruck, als ob die Kurve II durch eine schiefe Abstumpfung der Erhebung der Kurve I entstanden wäre.

Nach Schaefer und Laugwitz[1]) würde die von einem ebenen Resonatorengitter durchgelassene und die von ihm reflektierte Strahlungsenergie stets zueinander komplementär sein, vorausgesetzt, dass die in Joule'sche Wärme verwandelte Energiemenge vernachlässigt werden kann. Die selektive Reflexion eines Gitters kann nach ihnen einwandfrei dadurch bestimmt werden, dass man die Durchlässigkeit oder auch die Absorption (womit sie die Differenz zwischen auffallender und durchgehender Energie verstehen) misst. Von der auf das Gitter fallenden Strahlungsenergie kann naturlich nichts verloren gehen, aber die Verhältnisse scheinen hier doch nicht ganz so einfach zu sein. Von einer auf das Gitter senkrecht auffallenden ebenen Welle pflanzt sich allerdings ein Teil in unveränderter Richtung fort, während ein zweiter Teil in normaler Richtung reflektiert wird. Diese beiden Teile sind indessen nicht ganz komplementär. Ein Teil der Energie der einfallenden Welle wird nämlich auch durch Beugungen in verschiedenen anderen Richtungen — auch im Gitter selbst — zerstreut (es kommt ja dies auch

[1]) Cl. Schaefer u. M. Langwitz, Ann. d. Phys. *20*, p. 360, 1906.

vor bei den durch »molekulare Gitter» neuerdings erzeugten Beugungen der Röntgenstrahlen). Die selektive Reflexion des Gitters kann also nicht, meiner Ansicht nach, einwandfrei durch blosse Durchlässigkeitsversuche — wenigstens nicht durch solche Durchlässigkeitsversuche wie die (von Schaefer und anderen) bisher ausgeführten — bestimmt werden. Sowohl Theorie wie Erfahrung zeigt ja auch, wie schon oben hervorgehoben wurde, dass das Maximum des Schwächungsvermögens eines Gitters mit dem des Reflexionsvermögens nicht zusammenzufallen braucht.

9. Durch Resonanzversuche habe ich schliesslich die von dem Kugelgitter reflektierte Strahlung in einem Falle zu analysieren versucht, wo die (unter einem Einfallswinkel von 12°) einfallenden Wellen mit den Eigenschwingungen der Gitterelemente nicht isokron waren. Als die halbe Wellenlänge der primären Strahlen unverändert = c:a 16,5 cm war und der Abstand der Mittelpunkte der benachbarten Kupferkugeln 9 cm betrug, erhielt ich durch Variieren der Eigenperiode des Messresonators die Kurve I in Fig. 14. An und für sich zeigt diese Kurve keinen mehrbaren Einfluss von



Halbe Eigenwellenlänge des Messresonators.
Fig. 14.

den Eigenschwingungen der Kugeln, sondern nur ein ausgeprägtes, der Eigenperiode des Erregers entsprechendes Maximum. Wenn man sie aber mit der Resonanzkurve II vergleicht, welche durch eine gleichzeitige Untersuchung der an einem ebenen Kupferspiegel unter ganz gleichen Verhältnissen reflektierten Primärwellen erhalten wurde, so findet man jedoch, dass die Kurve I mit Bezug auf ihre Form in der Umgebung von $\lambda/2 = 12$ cm von der der Kurve II merklich abweicht. Diese Abweichung tritt sehr deutlich in der Form der Kurve III hervor, welche die Ordinaten der Kurve I in Prozenten von den entsprechenden Ordinaten der Kurve II als Funktion von $\lambda/2$ darstellt. Das bei $\lambda/2 = 12$ cm vorkommende Maximum dieser Kurve, dem das Maximum der Kurve II in Fig. 9 (p. 28) annähernd entspricht, zeigt, *dass unter den unendlich vielen Schwingungskomponenten, in welche die gedämpfte primäre Strahlung nach dem* Fourier'schen *Theorem zerlegt werden kann, die den Eigenschwingungen der Gitterelemente entsprechenden im Verhältnis zu ihrer ursprünglichen Intensität am stärksten reflektiert wurden.* Da nun die selektive Reflexion sich stets als ein Emissionsvorgang auffassen lässt, so kann diese mit den Eigenschwingungen der Kugeln annähernd isokrone Strahlung als eine *Eigenstrahlung* (oder *Fluoreszenzstrahlung*) bezeichnet werden, während die unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Periode zerstreute Strahlung, die bei dem Kugelgitter die bei weitem stärkere war, als ein durch die Primärstrahlung hervorgerufenes *erzwungenes Mitschwingen* gedeutet werden kann.

Mit dem aus 13 cm langen *geradlinigen* Resonatoren bestehenden Gitter erhielt ich die in Fig. 15 aufgetragenen Kurven, welche eine analoge Bedeutung wie die gleich benannten in Fig. 14 haben. Die Kurve I hat wieder nur ein den erzwungenen Schwingungen entsprechendes Maximum, welches jedoch ein wenig gegen die den Eigenschwingungen der Resonatoren entsprechende Wellenlänge verschoben ist. Wie bei dem Kugelgitter, war demnach auch bei diesem Gitter die erzwungene oder »zerstreute» Strahlung die dominierende. Aus der Schärfe des Maximums der Kurve III ergibt sich, wenn man es mit dem Maximum der Kurve III in Fig. 14

vergleicht, dass die Eigenstrahlung des aus geradlinigen Elementen bestehenden Gitters durch schwächer gedämpfte Schwingungen erzeugt war als die des Kugelgitters. Das grössere Reflexionsvermögen jenes Gitters beruht zum Teil auf der etwas grösseren Verteilungsdichte seiner Elemente. Bei einem grösseren Unterschiede zwischen den Perioden der beiden Strahlungskomponenten erzeugt die Eigenstrahlung, wie ich durch einen besonderen Versuch (Länge der Gitter-

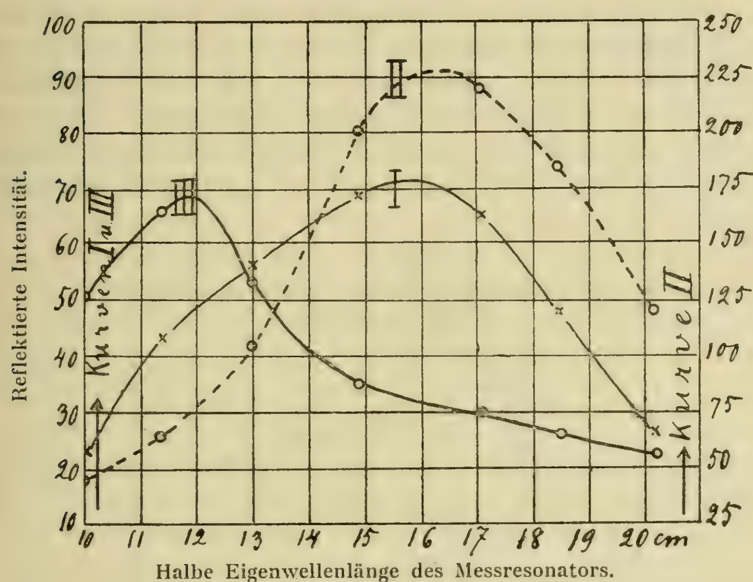


Fig. 15.

drähte = 10 cm, Länge der einfallenden Wellen wie vorher) festgestellt habe, *ein zweites, ihr entsprechendes Maximum der Kurve I.*

Auf die Zergliederung der von Resonatorengittern ausgehenden »Sekundärstrahlung» in die beiden oben genannten Komponenten komme ich noch später (p. 47) zurück. Es mag hier nur bemerkt werden, dass es mit Hilfe von genügend fein geteilten Spiegeln vielleicht möglich sein würde, aus dem Energiespektrum eines H e r t z'schen Erregers Wellenlängen, die nur Bruchteile von 1 mm betragen, auszusondern.

Einige Versuche mit aus ringförmigen Resonatoren bestehenden Gittern.

1. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich über Versuche berichtet, welche ich mit aus nahezu geschlossenen ringförmigen Resonatoren bestehenden ebenen Gittern ausgeführt hatte. Es ergab sich unter anderem, dass wenn bei einem unveränderten, verhältnismässig lichten Gitter, dessen ringförmige Elemente aus 13 cm langen und 0.7 dicken Kupferdrähten bestanden, die Periode der durchgehenden Wellen unter Beibehaltung des Isokronismus zwischen Erreger und Empfänger variiert wurde, so entsprach der maximalen Schwächung eine Wellenlänge der auffallenden Strahlen, die ein wenig kleiner als die der Eigenschwingungen der Gitterelemente war (die Kurve III in Fig. 16 stellt die dabei

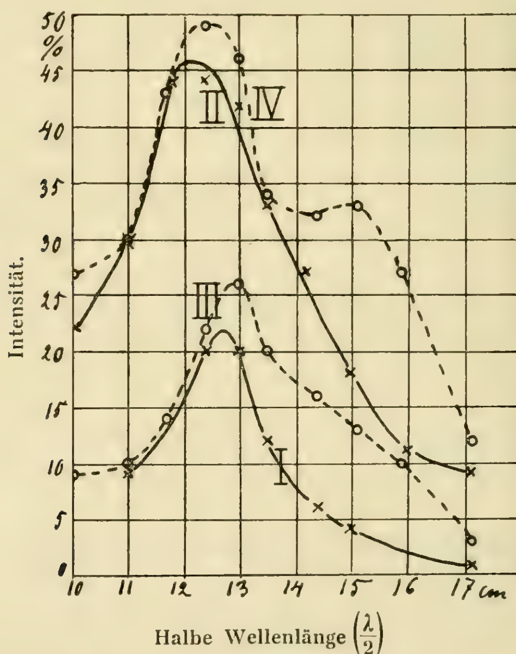


Fig. 16.

¹) K. F. Lindman, Finska Vet. Soc. Öfversigt, *52.* 1909—1910. Afd. A. N:o 10.

erhaltene Schirmwirkungskurve dar). Waren die Elemente des Gitters *möglicht dicht* angeordnet, so war die dem Maximum der Schirmwirkung entsprechende Wellenlänge auch etwas kleiner als die Eigenwellenlänge der als isoliert gedachten Gitterelemente (Kurve IV in Fig. 16), und zwar lag dieses Maximum noch ein wenig mehr auf der Seite der kleineren Wellen als bei einem weniger dichten aus gleichen Elementen bestehenden Gitter. Ausser diesem Maximum trat aber noch ein zweites flacheres und niedrigeres Maximum bei einer etwas grösseren Wellenlänge auf (siehe Kurve IV). Ich glaubte damals, diese beiden Maxima darauf zurückführen zu können, dass das sehr dichte Gitter, dessen (ringförmige) Elemente einander unsymmetrisch beeinflussten, zwei Eigenperioden hätte, von denen die eine grösser und die andere ein wenig kleiner als die freie Eigenperiode der Elemente wären. Um diese Annahme zu prüfen, versuchte ich dann auch die Eigenwellenlänge des Gitters direkt zu messen, wobei eines seiner Elemente als Messresonator diente, während ein ebener, hinter ihm aufgestellter Metallschirm parallel zu ihm verschoben wurde. Eine Unregelmässigkeit in der Form der so erhaltenen Interferenzkurve schien in der Tat zu Gunsten der Annahme zweier Eigenperioden des Gitters zu sprechen. Wie ich aber auch schon damals bemerkte, war diese Messung der Eigenwellenlänge des Gitters nicht ganz einwandfrei (mehrfache Reflexionen zwischen Spiegel und Gitter konnten nämlich störend einwirken, obwohl andererseits ein entsprechender Versuch mit dem lichten Gitter dies zu verneinen schien). Ich habe deshalb später diese Wellenlängenmessungen auf eine andere Weise wiederholt und zwar nach der B o l t z m a n n'schen Methode mit zwei verschiebbaren ebenen Metallspiegeln, wobei der in diesem Falle ringformig gebogene Messresonator ein Element eines ganz dichten Gitters bildete. Ich erhielt dann eine ganz regelmässige Interferenzkurve, die nur *eine* Eigenperiode bei dem Gitter erkennen liess, die von der des isolierten Messresonators nicht merkbar abwich. Die Maxima und Minima der mit dem Gitter auf die zuletzt erwähnte Weise erhaltenen Interferenzkurve waren aber nicht so scharf ausgebildet

wie die mit dem isolierten Messresonator erhaltenen, d. h. *die Eigenschwingungen des Gitters waren stärker gedämpft als die freien Eigenschwingungen ihrer (als isoliert gedachten) Elemente.* Diese Beobachtungen schliessen jedoch nicht die Möglichkeit aus, dass das Gitter (bezw. die Gitterelemente) eine zweite und zwar eine stärker gedämpfte Eigenschwingung hätte. Würde nämlich diese Eigenschwingung noch stärker gedämpft sein als die des Erregers, so könnte sie sich nicht bei der erwähnten Wellenlängenmessung geltend machen. Nach einer theoretischen Untersuchung von Oseen[1]) muss in der Tat nach der Maxwell'schen Theorie ein dünner, vollkommen leitender Ring ausser den von Pocklington und Lord Rayleigh untersuchten schwach gedämpften Eigenschwingungen noch ein stark gedämpftes Spektrum besitzen. Auf die Frage von den beiden Maxima der Kurve IV in Fig. 14 komme ich bald wieder zurück.

Als das aus gleichen ringförmigen Elementen bestehende weniger dichte Gitter unverändert blieb, während die Eigenperiode des Erregers und des auf ihn abgestimmten Empfängers variert wurde, so wurden bei einem kleinen Einfalls- bezw. Reflexionswinkel (c:a 11°) diejenigen Wellen am stärksten *reflektiert,* deren Periode ein wenig kleiner als die der Gitterelemente war (Kurve I in Fig. 16). Die Lage dieses Reflexionsmaximums stimmte nicht ganz mit der des Maximums der Schirmwirkung überein, sondern war ein wenig mehr nach der Seite der kleineren Wellen hin verschoben. Das Maximum des Reflexionsvermögens eines ganz dichten Gitters (Kurve II in Fig. 16) war noch etwas mehr nach der Seite der kürzeren Wellen hin verschoben als das soeben betrachtete Reflexionsmaximum. Ausser diesem Maximum trat kein zweites Reflexionsmaximum auf. Aus Versuchen bei etwas grösseren Einfallswinkeln konnte der

---

[1]) C. W. Oseen, Arkiv för matem., astron. och fysik, Bd *9*, N:o 28, 1914. — In einer anderen Publikation (Physik. Zeit. Bd *14*, p. 1222, 1913) hat Hr Oseen gezeigt, dass das von mir in der hier erörterten Arbeit experimentell gefundene Ergebnis, nach dem die Energieabsorption eines dünnen eisernen Ringes merklich stärker als die eines kupfernen Ringes ist, in guter Übereinstimmung mit der Maxwell'schen Theorie steht.

Schluss gezogen werden, dass das Reflexionsmaximum bei senkrechter Inzidenz annähernd mit dem bei einem Einfallswinkel von etwa 11° beobachteten übereinstimmen musste.

Für die *Phasenänderung*, welche die elektrische Kraft der Hertz'schen Wellen bei ihren Reflexion an ebenen, aus ringförmigen Elementen bestehenden Gittern erleidet, fand ich in einer späteren Arbeit [1]) den Wert π, wenn die Gitterelemente mit den einfallenden Wellen angenähert isokron waren, d. h. es bildete sich in diesem Falle im Gitter selbst ein Knoten der elektrischen Kraft. Waren aber die Gitterelemente mit den einfallenden Wellen nicht isokron, so war die durch Reflexion bewirkte Phasenverzögerung der elektrischen Kraft entweder $<$ oder $> \pi$, je nachdem die Eigenperiode der Gitterelemente kleiner oder grösser als die Periode der einfallenden Wellen war und zwar nahm bei Veränderung der Eigenperiode des Gitters die Abweichung vom Werte π in jenem Falle schneller zu als in diesem.

Mit Kenntnis dieser Phasenänderung kann man nun die Abweichung, welche die Schirmwirkungskurven III und IV in Fig. 16 von den entsprechenden Reflexionskurven I und III bezüglich ihrer Form zeigen, als eine Wirkung der von den Gitterelementen ausgehenden »Sekundärwellen» [2]) wenigstens teilweise erklären. Bei einem aus 13 cm langen Drähten bestehenden Gitter, dessen Elemente nicht ganz dicht angeordnet waren, entsprach nach der Kurve III dem maximalen Schwächungsvermögen eine halbe Wellenlänge von 13 cm, welches damit übereinstimmt, dass die Sekundärwellen, die in diesem Falle gegen die primären um eine halbe Wellenlänge verzögert waren, dann die grösste Schwächung erzeugen müssten. Die halbe Eigenwellenlänge der 13 cm langen ringförmigen Resonatoren war, streng genommen, um

---

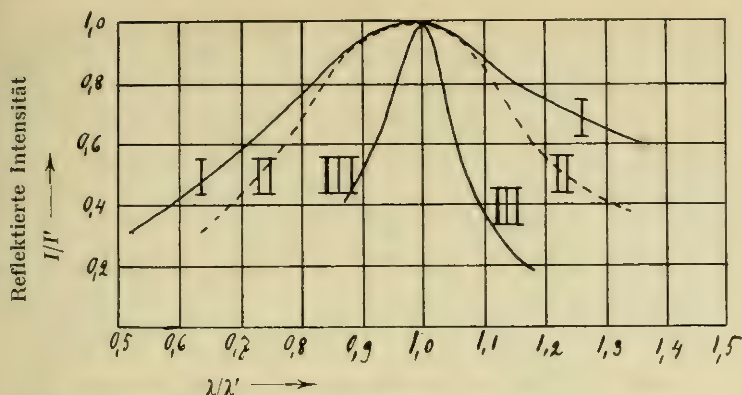
[1]) K. F. Lindman, Finska Vet. Soc. Öfversigt, 53. 1910—1911. Afd. A. N:o 19.

[2]) Auch wenn das Gitter aus ringförmigen Elementen besteht, so werden diese Elemente, wenn sie von elektrischen Wellen getroffen werden, Ausgangspunkte für neue Wellen, die sich nicht nur nach hinten (nach dem Erreger hin), sondern nach allen Seiten und also auch in der Richtung der primären Wellen fortpflanzen und welche wir wieder als »sekundäre» Wellen bezeichnen können.

einige mm grösser als 13 cm. Das Maximum der Kurve III war also eigentlich ein wenig nach links verschoben. Auch diese Verschiebung ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass nach der Kurve I die intensivsten »Sekundärwellen» eine etwas kleinere Periode hatten als die Eigenperiode des Gitters. Das Maximum der Schirmwirkung wird also in der Tat etwas, aber nicht so viel wie das Reflexionsmaximum nach der Seite der kleineren Wellen hin verschoben sein. Die Einbiegung und die darauf folgende Ausbiegung des rechten Zweiges der Kurve III ist auch verständlich, wenn man die mit wachsender Periode erfolgende, erst sehr schnelle und dann langsamere Abnahme der Intensität und der Phasenverzögerung der Sekundärwellen (vgl. Kurve I) berücksichtigt. Die soeben erwähnten charaktäristischen Eigenschaften der Kurve III sind bei der Kurve IV in noch viel ausgeprägterer Weise vorhanden, welches ja auch zu erwarten ist, weil die »Sekundärwellen» sich bei einem dichten Gitter viel besser zu resultierenden ebenen Wellen zusammensetzen als bei einem lichten Gitter. Die starke Ausbiegung des rechten Zweiges der Kurve IV kann also vielleicht auf diese Weise erklärt werden[1]). Dass die Maxima (Hauptmaxima) der Kurven II und IV etwas mehr nach links verschoben sind als die entsprechenden der Kurven I und III, hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass mit zunehmender Verteilungsdichte der Gitterelemente die Dämpfung der Eigenschwingungen des Gitters zunimmt (vgl. S. 44), wobei das Strahlungsmaximum sich von der dem Isokronismus entsprechenden Lage immer mehr entfernt. Auf dieser grösseren Dämpfung dürfte auch die weniger scharfe Form der erwähnten Maxima der Kurven II und IV beruhen.

---

[1]) Die Phasenänderung, welche die elektrischen Wellen bei ihrer Umwandlung in Sekundärwellen erleiden, braucht übrigens bei einem dichten Gitter nicht ganz dieselbe wie bei einem lichten zu sein. Leider habe ich die von dem dichten Gitter bewirkte Phasenänderung nicht untersucht. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, dass auch mehrfache Reflexionen zwischen dem Gitter und dem parabolischen Spiegel des Messresonators zu der unregelmässigen Form der Kurve IV in etwas beigetragen haben, obwohl ich einen solchen Einfluss nicht sicher feststellen konnte.



Kurve I: Kugelgitter (Kurve I in Fig. 9).
„ II: aus geradlinigen Resonatoren bestehendes Gitter (Kurve I in Fig. 13).
„ III: „ ringförmigen „ „ „ („ I in Fig. 16).

Fig. 17.

2. Ein Vergleich der in Fig. 17 aufgetragenen Kurven [1]) mit einander lässt deutlich erkennen, *dass das selektive Reflexionsvermögen bei dem aus ringförmigen Elementen bestehenden* (verhältnismässig lichten) *Gitter viel schärfer war als bei dem aus geradlinigen Elementen bestehenden, und bei diesem wieder schärfer als bei dem (lichten) Kugelgitter.* Je ausgesprochener die Eigenperiode eines Gitters ist, um so schärfer müssen ja in der Tat seine selektiven Eigenschaften ausgebildet sein. Dass das Maximum der Kurve II doch sogar unerwartet flach verläuft, dürfte auf den gegenseitigen dämpfenden Induktionswirkungen der geradlinigen Gitterdrähte beruhen.

3. Auf ähnliche Weise wie bei den Versuchen mit den aus Kugeln oder geradlinigen Drähten bestehenden Gittern (p. 39—41) konnte auch bei Verwendung eines aus ringförmigen Elementen betehenden Gitters durch Resonanzversuche nachgewiesen werden, dass die an diesem Gitter reflektierte Strahlung sich aus zwei Teilen zusammensetzte, nämlich aus einer Eigenstrahlung und einer erzwungenen Strah-

[1]) Die Kurven sind hier des Vergleichs halber auf dieselbe maximale Ordinate und dieselbe ihr entsprechende Abszisse reduziert worden. Es bedeuten λ' die dem Reflexionsmaximum entsprechende Wellenlänge und I' die ursprüngliche Ordinate dieses Maximums.

lung, und zwar trat diese zusammengesetzte Natur der Strahlung bei dem zuletzt erwähnten Gitter viel deutlicher hervor als bei jenen Gittern. Als das Gitter aus 12,5 cm langen und 0,7 mm dicken ringförmigen Kupferdrähten bestand (der Abstand der Mittelpunkte der benachbarten Gitterelemente war = 10 cm) und die Wellenlänge der (unter 12° einfallenden) primären Strahlen unverändert = c:a 16,5 cm war, erhielt ich durch Variieren der Länge des (geradlinigen) Messresonators die Resonanzkurve I in Fig. 18. Die Kurve

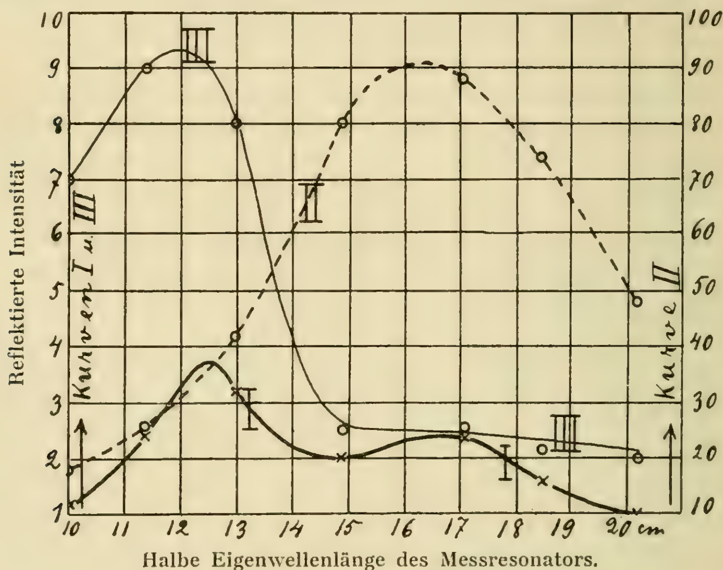


Fig. 18.

II ist mit dem gleich benannten Kurve in Fig. 14, p. 39, identisch (sie ist also die mit den primären, an einem ebenen Kupferspiegel reflektierten Wellen erhaltene Resonanzkurve), während die Kurve III (wie die entsprechende in Fig. 14) die Ordinaten der Kurve II in Prozenten der entsprechenden Ordinaten der Kurve I angiebt. Die Kurve I zeigt schon allein für sich sehr deutlich die erwähnte Zusammensetzung der am Gitter reflektierten Strahlung und zwar ergibt sich, dass *die Eigenstrahlung* ($\frac{\lambda}{2}$ = c:a 12,5 cm) *jetzt die dominierende Rolle spielte.* Die reflektierte Intensität war allerdings

jetzt viel geringer als bei dem Kugelgitter, aber während das Maximum der Kurve III in Fig. 14 sich nur wenig oberhalb der übrigen Teile dieser Kurve erhebt, ist die Ordinate des bei $\frac{\lambda}{2} = 12{,}5$ cm liegenden Maximums der entsprechenden Kurve in Fig. 18 etwa 4 mal so gross wie die der erzwungenen Schwingung entsprechende Ordinate ($\frac{\lambda}{2} = 16{,}5$ cm). Aus der relativen Schärfe der beiden Maxima der Kurve I in Fig. 18 ergibt sich ferner, dass *die Eigenstrahlung des aus ringförmigen Elementen bestehenden Gitters eine bei weitem ausgesprochenere Periode hatte als die erzwungene Strahlung, welche in dieser Hinsicht mit der primären Strahlung* (Kurve II) *wenigstens annähernd übereinstimmte*. Bei dem Kugelgitter (siehe Fig. 14, p. 39) verhielt es sich dagegen umgekehrt. Eine Mittelstellung scheint das aus geradlinigen Drähten bestehende Gitter (Fig. 15, p. 41) eingenommen zu haben. *Von den beiden Komponenten, aus welchen sich die an einem Resonatorensystem reflektierte Strahlung im allgemeinen zusammensetzt, ist also die eine Komponente für das Resonatorensystem und die andere Komponente für die einfallenden Wellen (bezw. für den Erreger) charaktäristisch.*

Die Ergebnisse der hier und auf S. 39—41 beschriebenen Versuche bilden ein Analogon zu der von Barkla und Sadler[1]) nachgewiesenen Zusammensetzung der *sekundären Röntgenstrahlung* aus einer *zerstreuten Strahlung (»scattered radiation* produced by the motion of electrons controlled by the electric force in the primary Röntgenpulses») und einer *Eigenstrahlung (»homogenious radiation* characteristic of the element emitting it, and produced by the motion of electrons uncontrolled by the electric force in the primary pulses»). Das Kugelgitter und ebenso das aus geradlinigen Resonatoren bestehende Gitter, bei denen die zerstreute (erzwungene) Strahlung die Hauptrolle spielt, verhalten sich ähnlich wie Elemente von geringem Atomgewicht (wie *H*, *O* und *C*),

---

[1]) C. G. Barkla und A. Sadler, Phil. Mag. *16*, p. 550, 1908. — A. Sadler, Phil. Mag. *18*, p, 107, 1909.

bei welchen die sekundäre Röntgenstrahlung hauptsächlich eine zerstreute Strahlung ist, während das aus ringförmigen Elementen bestehende Gitter ein Analogon zu den Elementen von höherem Atomgewicht bildet, bei denen eine deutliche Superposition der beidet Arten der sekundären Röntgenstrahlung vorkommt. Die von den Röntgenstrahlen erregten Eigenschwingungen der Elektronen scheinen demnach bei Materialien von hohem Atomgewicht schwächer gedämpft zu sein als bei Substanzen von geringem Atomgewicht. Für den Fortschritt der Röntgenstrahlforschung ist bekanntlich die Zergliederung der sekundären Röntgenstrahlung in die beiden erwähnten Komponenten von grosser Bedeutung gewesen.

Der Gedanke von einer Zergliederung der von Resonatoren ausgehenden sekundären elektromagnetischen Strahlung in eine Eigenstrahlung und eine zerstreute Strahlung wurde von mir schon im Jahre 1901 ausgesprochen[1]). Durch die obigen Versuche wird nun die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt.

Zusammenfassung.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche waren durch den Wunsch veranlasst, die zur Erklärung gewisser optischer Erscheinungen herangezogene Resonanzhypothese mit Experimenten vergleichen zu können, welche den Vorstellungen

---

[1]) K. F. Lindman, »Über stationäre elektr. Wellen (Dissert. Helsingfors, 1901). Es heisst daselbst unter anderem (p. 44): »Ich stelle mir vor, dass wenn ein Sekundärleiter, von welcher Länge er auch sein mag, von Primärwellen getroffen wird, so wird stets ein Teil dieser Wellen unter Beibehaltung ihrer Periode reflektiert, d. h. nach allen Seiten zerstreut, während ein zweiter Teil in Sekundärvellen» (= Eigenstrahlung) »umgesetzt wird». Eine sekundäre Eigenstrahlung hatte ich vorher bei stabförmigen Sekundärleitern nachgewiesen. Es zeigte sich, dass diese Eigenstrahlung (wie auch zu erwarten war) ein Maximum erreichte, wenn Primär- und Sekundärleiter mit einander in Resonanz standen. Aber auch wenn der Sekundärleiter sehr lang im Verhältniss zu dem Primärleiter war, konnte eine deutliche Interferenzwirkung der von den beiden Leitern ausgehenden Wellen nachgewiesen werden. In diesem Falle war es, so nahm ich an, nur zerstreute Primärwellen, die mit den direkten Primärwellen im Messresonator interferierten.

über »die optische Resonanz» besser entsprechen als die mit langgestreckten elektrischen Resonatoren früher ausgeführten Versuche. Den optischen Versuchen entsprechend, wurde demnach hauptsächlich mit *kugelförmigen Resonatoren* (Durchmesser der Metallkugeln = 7,0 cm) und mit aus solchen zusammengesetzten Gittern experimentiert.

Schon durch diejenigen Schirmwirkungsversuche, welche mit einer einzigen von elektrischen Wellen getroffenen Kupferkugel ausgeführt wurden, konnten die Eigenschwingungen dieser Kugel nachgewiesen werden und zwar ergab es sich dabei, dass diese Schwingungen so stark gedämpft waren, oder m. a. W. dass die Eigenperiode der Kugel so wenig ausgeprägt war, dass eine von Metallkugeln bewirkte *scharfe* selektive Absorption oder Reflexion nicht möglich ist. Die Annahme, dass die scharf begrenzten Absorptionsstreifen, welche man bei gewissen Metallniederschlägen beobachtet hat, auf optischer Resonanz beruhen, kann demnach nicht aufrecht gehalten werden. Breite Absorptionsbänder, welche einen grossen Teil des Spektrums umfassen, und welche auch in der Wirklichkeit bei einigen der betreffenden optischen Erscheinungen beobachtet worden sind, scheinen dagegen nach den erwähnten Versuchen durch die Resonanz der Metallpartikelchen erklärt werden zu können.

Auch bei einer elektrolytischen Kugel sind Eigenschwingungen nachgewiesen worden, deren Periode wenigstens angenähert mit der einer gleich grossen Metallkugel übereinstimmt.

Bei den Versuchen über die von dielektrischen Kugeln ausgeübte Schirmwirkung wurde eine Wirkung beobachtet, die als eine Äusserung von Eigenschwingungen eventuell gedeutet werden kann, wobei in Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie die Eigenperiode mit abnehmendem Brechungsexponenten zunehmen würde. Diese eventuell vorkommenden Eigenschwingungen waren jedoch so stark gedämpft, dass es gar keine Rede davon sein kann, dass sie eine so scharfe selektive Absorption oder Reflexion hervorrufen könnten, wie diejenige, welche in den lebhaften Farben der Schmetterlingsflügel hervortritt, oder auch nur eine solche,

welche die bei Dampfstrahlen beobachten Farbennuancen oder das Blau des Himmels erklären könnte.

Einige Versuche über den Durchgang Hertz'scher Wellen durch eine grosse mit Petroleum gefüllte Glaskugel gaben zu der Hypothese Veranlassung, dass die Wassertröpfchen in den von Bock untersuchten gefärbten Dampfstrahlen (vielleicht auch die grössten in der Luft frei schwebenden Wassertröpfchen sowie die Chitinkörnchen auf den Schuppen der Schmetterlingsflügel), die von der Grössenordnung der Lichtwellen sind, auf die durch ihre Mitte gehenden Lichtstrahlen wie dünne Blättchen durch *Interferenz* selektiv wirken könnten, welche Hypothese in der Arbeit näher entwickelt wird.

Die Versuche mit den von Kupferkugeln zusammengesetzten Gittern ergaben, dass der maximalen Schirmwirkung eines solchen Gitters eine Wellenlänge der einfallenden Strahlen entspricht, die etwas grösser als die dem Schirmwirkungsmaximum einer einzigen Kugel entsprechende Wellenlänge ist, und ebenso etwas grösser als die Wellenlänge ist, die dem maximalen Reflexionsvermögen desselben Gitters entspricht. Diese Abweichungen werden auf die Weise erklärt, dass sie auf einer Wirkung der von den Kugeln ausgehenden sekundären Wellen beruhen, welche in dieser Arbeit einer besonderen Untersuchung unterworfen wurden. Bei Gittern, die aus geradlinigen Elementen bestanden, wurde auch eine durch analoge Ursachen erzeugte aber entgegengesetzt gerichtete Verschiebung des Schirmwirkungsmaximums von dem Reflexionsmaximum beobachtet.

Der flache Verlauf der mit den Kugelgittern erhaltenen Reflexions- und Schirmwirkungsmaxima bestätigte den aus den Versuchen mit einer einzigen Kugel schon früher gezogenen Schluss, dass eine durch kugelförmige metallische Resonatoren bewirkte scharfe selektive Reflexion oder Absorption des Lichtes nicht möglich ist, dass aber sehr breite durch Resonanz erzeugte Maxima vorkommen können.

Die Versuche über die von den Gittern ausgeübte Schirmwirkung stimmen übrigens auch quantitativ mit einigen von R. W. Wood neuerdings veröffentlichten »Resonanz-

versuchen mit den längsten Wärmewellen» gut überein. Wie die auf Quarzplatten niedergeschlagenen Quecksilbertröpfchen bei den W o o d'schen Versuchen, vermochten die oben erwähnten Kupferkugeln im allgemeinen (d. h. wenn die Wellen nicht gerade in Resonanz mit den Kugeln standen) nur den auf sie fallenden Teil der Energie der Wellenfront aufzuhalten.

Bei Untersuchung des Reflexionsvermögens der Gitter zeigte es sich unter anderem, dass das Reflexionsvermögen sich mit wachsender Verteilungsdichte der Resonatoren etwas nach der Seite der grösseren Wellenlängen hin (nach rechts) verschob, welches auch theoretisch erklärlich ist. Bei dem lichtesten der angewandten Gitter war das Reflexionsmaximum nur sehr wenig von dem für eine isoliert gedachte Kugel der betreffenden Grösse theoretisch berechneten Strahlungsmaximum nach rechts verschoben.

Versuche mit Gittern, bei denen die Kupferkugeln unmittelbar vor einer grossen ebenen Glasscheibe angeordnet waren, zeigten eine deutliche Interferenzwirkung der von den Kugeln und der von der Glasscheibe reflektierten Strahlen, woraus zu schliessen ist, dass auch bei den Farbenerscheinungen, welche Metallniederschläge auf Glas zeigen, eine ähnliche Interferenzwirkung möglich ist.

Durch eine Reihe von Resonanzversuchen wurde schliesslich die von verschiedenartigen Gittern reflektierte Strahlung in einem solchen Falle analysiert, wo die einfallenden Wellen mit den Eigenschwingungen der Gitterelemente nicht isokron waren. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die reflektierte Strahlung sich aus zwei Teilen zusammensetzte, nämlich aus einer »Eigenstrahlung» (»Fluoreszenzstrahlung»), die mit den Eigenschwingungen der Gitterelemente isokron war, und einer *»diffusen»* oder »erzwungenen Strahlung», deren Periode mit der der primären Wellen übereinstimmte. Dieses Ergebnis, dessen Möglichkeit vom Verf. schon im Jahre 1901 als Hypothese ausgesprochen wurde, bildet ein Analogon zu der von B a r k l a und S a d l e r im Jahre 1908 nachgewiesenen Zusammensetzung der *sekundären Röntgenstrahlung* aus zwei entsprechenden Komponenten. Das Kugelgitter und ebenso ein aus geradlinigen Resonatoren

bestehendes Gitter, bei denen die zerstreute Strahlung die Hauptrolle spielt, verhalten sich ähnlich wie Elemente von geringerem Atomgewicht (wie *H*, *O* und *C*), bei welchen die sekundäre Röntgenstrahlung hauptsächlich eine zerstreute Strahlung ist, während ein aus *ringförmigen* Elementen bestehendes Gitter ein Analogon zu den Elementen von höherem Atomgewicht bildet, bei welchen eine deutliche Superposition der beiden Arten der sekundären Röntgenstrahlung vorkommt. Mit Hilfe von genügend fein geteilten Metallspiegeln würde es vielleicht möglich sein, aus dem Energiespektrum eines Hertz'schen Erregers Wellen, deren Länge nur Bruchteile von 1 mm betragen, auszusondern.

Aus Versuchen mit aus ringförmigen Elementen bestehenden Gittern hatte der Verf. früher geschlossen, dass ein solches Gitter zwei Eigenperioden habe, wenn die Verteilungsdichte seiner Elemente möglichst gross ist. Gewisse Überlegungen und später ausgeführte Versuche, über welche in dieser Arbeit berichtet wird, haben indessen gezeigt, dass diejenigen Wirkungen, zu deren Erklärung die erwähnte Annahme herangezogen wurde, wahrscheinlich auch ohne diese Annahme erklärt werden können. Falls bei den erwähnten Gittern zwei Eigenperioden überhaupt vorkommen (welches theoretisch nicht als unmöglich erscheint), kann die eine von ihnen jedenfalls nur sehr wenig ausgeprägt sein.

Druckfehlerberichtigung.

In meiner oben (p. 42) zitierten Arbeit »Ueber das selektive Absorptions- und Reflexionsvermögen elektrischer Resonatorensysteme» (Finska Vet. Soc. Öfversigt, 52. 1909—1910. Afd. A. N:o 10) kommen einige Druckfehler vor, die ich hier berichtige:

Seite 90, Zeile 8 von oben lies $^1/_{49}$ statt $^1/_{47}$.

» 116, » 11 » » » 1,42 » 1,43.

» 125, Tabelle XXII: die fettgedruckten Zahlen **35** und **31** müssen mit den Plätzen tauschen.

Helsingfors, Physikalisches Institut der Universität, im Mai 1914.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 3.

Om en genom ett isotropt system av spiralformiga resonatorer alstrad rotationspolarisation av de elektromagnetiska vågorna

av

Karl F. Lindman.

Inledande öfversikt.

1. Den av Arago (1811) först upptäckta och av Biot under en lång följd av år (1813—1860) närmare undersökta vridning eller »rotation» (gyration), som det polariserade ljusets vibrationsplan undergår vid ljusstrålarnas gång genom s. k. aktiva substanser, förklarade Fresnel, såsom bekant, genom det av honom även experimentellt bekräftade antagandet, att det rätlinigt polariserade ljuset kunde anses sammansatt av tvenne i motsatta led cirkulärt polariserade vågrörelser, vilka i de aktiva ämnena fortplantas med olika hastighet. Såvida ljusets absorption icke kan försummas, vilket dock hos de flesta genomskinliga ämnen är fallet, kan emellertid det ur det aktiva skiktet utträdande ljuset endast då vara rätlinigt polariserat, när de båda nyssnämnda vågrörelsekomponenterna absorberas lika starkt; i annat fall måste svängningsrörelsens bana hava formen av en ellips[1]), varvid, i fall absorptionen är av ringa storlek, ellip-

[1]) Se t. ex. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, p. 34; 1908.

sens större axel har samma ställning som den lineära svängningsbanan skulle hava i frånvaro av absorption. En dylik förvandling av rätlinigt polariserat ljus till elliptiskt polariserat har i verkligheten av Cotton [2]) iakttagits hos lösningar av koppar- och kromtartrat i kalilut (det såsom analysator tjänande nicolska prismat förmådde i intet läge utsläcka det utträdande ljuset). Denna ellipticitet (förhållandet mellan ellipsens mindre och större axel) visade sig vara störst i den del av spektret, där absorptionen var störst.

Beträffande rotationspolarisationens dispersion, fann Biot, att polarisationsplanets vridning i allmänhet är närmelsevis (men icke exakt) omvänt proportionell mot kvadraten på våglängden. Hos optiskt aktiva ämnen med absorptionsband är rotationsdispersionen dock ofta, såsom Cotton (l. c.) funnit, anomal i omgivningen av dessa band, i det att rotationen kan hava olikaförtecken på de båda sidorna om ett dylikt band (resp. dettas centrum) eller ett högt positivt värde på den ena sidan och ett lågt värde av samma förtecken på den andra. En anomal rotationsdispersion i delar av spektret, varest inga absorptionsband förekomma, har dessutom i vissa fall observerats, men dock kunnat förklaras genom förekomsten av tvenne absorptionsband, belägna i spektrets ultravioletta resp. infraröda del.

2. Fresnel's tidigare nämnda förklaring av rotationspolarisationen utgör endast en interpretering av denna företeelse, men giver ingen upplysning om den fysikaliska process, genom vilken den alstras. Kvartsen (hos vilket ämne företeelsen först iakttogs av Arago) förlorar sin aktivitet, om den från kristalliniskt tillstånd överföres i amorft (genom smältning) eller om den löses i kalilut. Man har härav dragit den slutsatsen, att hos kvarts och likaså hos andra aktiva kristaller den optiska aktiviteten beror (eller åtminstone kan bero) på den kristalliniska strukturen. Detta bestyrkes även därav, att en kvartsskiva, för att tydligt visa företeelsen, måste vara skuren vinkelrätt mot den optiska axeln, samt av sammanhanget mellan vridningsriktningen

---

[2]) A. Cotton, Comtes rendus, *120*, pp. 989 och 1044; 1895.

och kristallens enantiomorfi (höger och venstervridande kvartskristaller skilja sig, såsom bekant, från varandra genom vissa små hemiedriska ytor, vilka hava ett sådant läge, att den ena kristallformen utgör den andras spegelbild). De första försöken att fysikaliskt förklara den ifrågavarande rotationspolarisationen grundade man på ett experiment av Reusch[1]), vilken fann, att om tunna glimmerskivor radades på varandra så, att varje skivas principalsektion var vriden en viss vinkel antingen åt höger eller åt venster i förhållande till den under densamma belägna skivans principalsektion, förhöll sig hela denna kombination av skivor på liknande sätt som en vinkelrätt mot dess optiska axel skuren kvartsskiva, i det att den vred det genomgående ljusets polarisationsplan antingen åt höger eller åt venster, beroende på huru stapelns skivor voro ordnade. Ju tunnare skivorna voro och ju större deras antal var, desto mera liknade stapeln i sin verkan en aktiv kristall. Det var på grund härav ganska naturligt, att man tillskrev de aktiva kristallerna en liknande struktur.

Hos optiskt aktiva vätskor (t. ex. terpentinolja) och lösningar (t. ex. sockerlösningar) samt gaser kan man däremot icke antaga, att molekylerna i sin inbördes anordning skulle förete någon asymmetri (möjligheten att de under inverkan av det genomgående polariserade ljuset skulle ordna sig på något speciellt sätt, vilken möjlighet uttalats bl. a. av Preston[2]), synes knappast hava någon sannolikhet för sig). Att den optiska aktiviteten icke är inskränkt till kristaller utan även tillkommer en mängd *isotropa* ämnen, är i själva verket en omständighet, vars förklaring varit förenad med de största svårigheter, i det att icke ens Faraday, som även sysselsatte sig med denna fråga, förmådde bilda sig någon föreställning om orsaken därtill.

Emedan aktiva vätskor och lösningar icke förlora sin aktivitet, då de utspädas med vätskor, som icke äga denna egenskap, eller då de överföras i ångform, och vridningsvin-

---

[1]) E. Reusch, Pogg. Ann. *138*, p. 628; 1869.
[2]) T. Preston, Theory of Light, p. 427; 1901.

keln är närmelsevis proportionell mot antalet molekyler av det aktiva ämnet i ljusstrålarnas väg (direkt proportionell mot det aktiva skiktets tjocklek och — hos lösningar — uttryckbar såsom en funktion av koncentrationen), måste man anse dessa ämnens aktivitet betingad av *molekylernas* egen struktur (av atomernas anordning inom molekylerna). Alla aktiva vätskor innehålla kol, och, såsom Le Bel och van't Hoff (oberoende av varandra) påvisat (1874), synes det sannolikt, att vridningsförmågan hos dessa ämnen kan tillskrivas kolatomens kvadrivalens. Om man med van't Hoff tänker sig, att de fyra olika atomer eller atomgrupper (radikaler), som hos de ifrågavarande ämnenas molekyler bindas av kolatomen, bilda hörnen av en irreguliär tetraeder, kan man tänka sig dem ordnade på två olika sätt, så att de båda därigenom erhållna tetraedrarna äro, jämförda med varandra, symmetriska men icke kongruenta. Allt efter som det ena eller det andra slaget av dessa molekyler — antingen uteslutande eller i övervägande mängd — konstituerar den aktiva substansen, är denna enligt van't Hoff's teori höger- eller venstervridande. På frågan, huru en dylik asymmetrisk byggnad av de fullkomligt regellöst ställda molekylerna skulle förmå åstadkomma en vridning av ljusets polarisationsplan, giver denna teori emellertid icke något svar.

3. Det första försöket att med den matematiska analysens tillhjälp förklara »fotogyrationen» gjordes av Mac Cullagh år 1836. Utan att göra några antaganden om de aktiva ämnenas fysikaliska struktur, undersökte han på vilket sätt vågrörelse-ekvationerna för dubbelbrytande ämnen måste modifieras, för att de skulle omfatta rotationspolarisationen. Hans undersökning, som är uteslutande matematisk, giver dock ingen vägledning vid sökandet efter rotationsföreteelsens orsak. Han fann, i korthet sagt, att man efter införande av derivator av tredje ordningen i avseende å rumkoordinaterna kunde härleda expressioner, representerande cirkulärpolariserade vågrörelser med olika fortplantningshastighet. För polarisationsplanets vridning erhöll han ett uttryck, enligt vilket vridningsvinkeln vore omvänt proportio-

nell mot kvadraten på våglängden, vilket resultat dock, såsom tidigare nämnts, endast närmelsevis överensstämmer med erfarenheten.

Sedan bl. a. C. Neumann[1]) påvisat, att man kan behandla problemet något allmännare, om man i differentialekvationerna inför derivator av första ordningen (i avseende å koordinaterna) i stället för de av Mac Cullagh införda tredje derivatorna, har man (P. Drude; D. A. Goldhammer) slutligen med den Maxwell'ska teorins resp. elektronteorins tillhjälp lyckats uppställa en matematisk teori för de naturligt aktiva ämnenas vridningsförmåga, vars konsekvenser visat sig på ett fullt tillfredsställande sätt överensstämma med erfarenheten. Emedan denna teori leder till vissa föreställningar, vilka bildat utgångspunkten för de längre fram beskrivna försöken, må några antydningar om grundtankarna i samma teori i den form, den blivit av Drude[2]) framstäld och för så vitt den rör *isotropa* ämnen, här finna plats.

4. Teorin utgår från förutsättningen att de naturligt-aktiva ämnena (vare sig de äro isotropa eller kristalliniska) hava en *dissymmetrisk konstitution*, d. v. s. att de icke hava något optiskt symmetriplan (ifall de hade ett sådant, skulle nämligen, om ljusets polarisationsplan sammanfölle därmed, ingen vridning av polarisationsplanet kunna förekomma). Analytiskt uttryckes detta villkor genom omöjligheten att välja koordinatsystemet så, att grundekvationerna förbliva oförändrade, om man låter den positiva riktningen av en koordinataxel byta roll med den negativa. Genom vilken speciell anordning av molekylerna (atomerna eller elektronerna) eller genom vilka lagar för molekularkrafterna denna dissymmetri alstras är för teorin likgiltigt. Likasom i den elektromagnetiska dispersionsteorin, antager man även här, att en kropps speciella optiska egenskaper betingas uteslutande av en modifikation av elektronernas rörelselagar. Dissymmetrin kan

---

[1]) C. Neumann, Habilitationsskrift, Halle a. S., 1858.

[2]) P. Drude, Physik des Aethers, p. 535; 1894. — Lehrbuch der Optik, p. 368; 1900. — Winckelmann's Handbuch der Physik, *VI*, p. 1334; 1906.

igenkännas endast därigenom, att man jämför kroppens egenskaper på ett ställe med dem på ett närbeläget ställe (ett system av lika materiella punkter kan ej förete någon dissymmetri). Ekvationerna, som uttrycka elektronernas rörelse, måste därför utvidgas så, att varje elektrons förskjutning icke blir beroende allenast av den elektriska kraften på det ställe, varest elektronen befinner sig, utan även av de elektriska kraftkomponenterna på de omedelbart invid belägna ställena. Man har därför att i differentialekvationerna för elektronernas rörelse införa, förutom den elektriska kraften själv, dess derivator av första ordningen i avseende å koordinataxlarna.

De härigenom erhållna ekvationerna förenklas väsentligt, om man inskränker undersökningen till *isotropa substanser*. I en dylik kropp påverkas en infallande ljusvåg på samma sätt, i vilken riktning den än må fortskrida i kroppen, vilket innebär, att de resulterande differentialekvationerna måste vara oberoende av koordinatsystemets ställning. Dessa ekvationer erhålla till följd härav formen:

$$1)\qquad m\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}=e\left(X+f\left[\frac{\partial Y}{\partial z}-\frac{\partial Z}{\partial y}\right]\right)-\frac{4\pi e^2}{\vartheta}\xi-re^2\frac{\partial\xi}{\partial t}.$$

I denna likhet betecknar m elektronens massa, e dess laddning och ξ dess förskjutning längs x-axeln. I den första termen av högra membrum, vilken representerar den förskjutningen ξ alstrande elektriska kraften, ingår icke blott den parallellt med x-axeln verkande kraftkomponenten X utan även derivator av de båda övriga komponenterna Y och Z. Endast genom förekomsten av dessa derivator skiljer sig den ifrågavarande differentialekvationen från den vanliga fundamentala ekvationen för en elektrons rörelse i x-axelns riktning[1]). För rörelserna i y och z-axlarnas riktningar gälla

---

[1]) Kvantiteten ϑ i ekv. 1) kan definieras såsom det inversa värdet av den elastiska kraft, som sträfvar att återföra elektronen till dess ursprungliga läge, då dess avstånd från detta är lika med längdenheten (hos metallerna, där elektronerna äro fritt rörliga under inverkan av en kontinuerlig kraft, är $\vartheta = 0$). Den sista termen i ekv. 1) representerar en dämpande

självfallet tvenne analoga ekvationer. Genom införande av vanliga exponentialuttryck för periodiska förändringar och användning av de fundamentala Maxwell'ska ekvationerna erhåller man sedan, utgående från de nyssnämnda likheterna, ett system av differentialekvationer, vilka innehålla en fullständig teori för ljusföreteelserna hos naturligt-aktiva isotropa medier.

Det följer av dessa ekvationer, att en i ett planparallellt aktivt skikt i normal riktning infallande rätlinigt polariserad våg delas i tvenne cirkulärt polariserade vågor med olika fortplantningshastighet, genom vilkas superposition en rätlinigt polariserad våg åter uppstår (förutsatt, att absorptionen kan försummas), vars polarisationsplan inom skiktet vrider sig kring ljusstrålens riktningslinje om en vinkel, som är proportionell mot det aktiva skiktets tjocklek och för ett skikt av tjockleken *ett* angives av uttrycket

$$\varphi = \Sigma \frac{k_h}{\lambda^2 - \lambda_h^2}, \qquad 2)$$

i vilket λ betecknar ljusets våglängd (i vakuum), λ_h den våglängd, som motsvarar en viss elektrongrupps egensvängningar samt k_h en av denna elektrongrupp och det ifrågavarande ämnet beroende konstant [1]). Ehuru giltigheten av denna formel förutsätter, att λ icke alltför nära överensstämmer med λ_h, inser man dock, att rotationen φ bör — vilket även av erfarenheten bekräftas — vara störst för de ljussorter, vilkas period nära överensstämmer med en elektrongrupps egensvängningsperiod, alltså i de delar av spektret, där absorptionen är störst, och att φ kan växla förtecken, då man passerar

---

kraft (»friktionen»), som är proportionell mot hastigheten $\frac{\partial \xi}{\partial t}$ och en konstant r. Faktorn e^2, som förekommer i de båda sista termerna, utvisar, att de rörelsen motverkande krafter, som angifvas av dessa negativa termer, äro oberoende av laddningens förtecken.

[1]) Uttrycket 2) följer av tvenne av Drude härledda ekvationer (formlerna 6) och 19) i Drude's Lehrb. d. Optik, p. 371 och 374; 1900), om man i dem i stället för svängningstiderna t och t_h inför de motsvarande våglängderna λ och λ_h.

centrum av ett absorptionsband (alla elektroner, som förorsaka absorption, behöva dock icke bidraga till rotationen). Beroende på kvantiteterna k_h, vilka åter bero av faktorerna f i grundekvationerna (1), kan rotationen för oförändrade värden på λ och λ_0 ske i den ena eller den andra riktningen (höger- eller venstervridande ämnen). Rotationen anses därvid för *positiv*, om den för ett *emot* ljusstrålarnas fortplantningsriktning blickande öga sker i riktning motsols (i motsatt led mot urvisarnas rörelseriktning). Allteftersom rotationen är positiv eller negativ, är alltså den aktiva substansen för den ifrågavarande ljussorten venster- eller högervridande (laevo- eller dextrogyr). Ifall våglängderna λ_h äro små i jämförelse med λ (»ultravioletta elektroner»), kunna de försummas, och man har då approximativt $\varphi = \frac{k'}{\lambda^2}$, vilken formel i överensstämmelse med Biot's empiriska lag (sid. 2) utsäger, att φ i detta fall är omvänt proportionell mot kvadraten på våglängden (avvikelserna från Biot's lag har man kunnat bringa i exakt överensstämmelse med det fullständiga uttrycket för φ). För vågor av så stor längd som de Hertz'ska kan man enligt denna lag icke vänta sig någon märkbar (av optiskt aktiva ämnen alstrad) vridning av polarisationsplanet, vilken slutsats även bekräftas av erfarenheten[1]).

5. Ehuru denna teori är rent matematisk, i det att den, såsom tidigare påpekats, icke bygger på någon speciell föreställning om orsaken till förekomsten av de elektriska krafternas första derivator i elektronernas rörelseekvationer, tillåter den dock, åtminstone i viss mån, en fysikalisk tolkning. Det i första termen av ekv. 1):s högra membrum förekommande uttrycket för rörelsekraften representerar nämligen, såsom ur analytiska mekaniken är bekant, en kring x-axeln virvelformigt fördelad kraft. Man kan direkt åskådliggöra den resulterande kraftens verkan genom antagandet, att elektronernas banor under inflytande av den asymmetriska molekularstrukturen icke utgöras av korta räta linjer, utan av korta, i en och samma riktning vridna skruv-

---

[1]) Se A. Righi, Die Optik der elektrischen Schwingungen, p. 197; 1898.

linjer eller spiraler, vilkas axlar (hos ett isotropt ämne) äro regellöst riktade åt olika håll i rummet. Detta antagande leder i själva verket direkt till de ekvationer (1), som bilda grundvalen för den här refererade teorin. Låtom oss t. ex. betrakta en högervriden spiralformig bana (fig. 1), vars axel är parallell med x-axeln, och längs vilken en elektron, som försatts i svängningsrörelse genom ljusvågornas inverkan, är tvungen att röra sig fram och tillbaka. Den i x-axelns positiva riktning verkande kraftkomponenten X driver elektronen i varje läge åt höger, komponenten

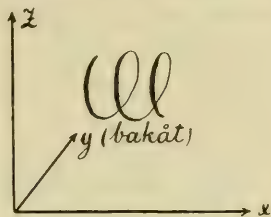
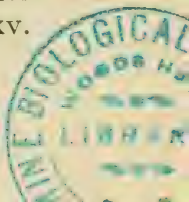


Fig. 1.

Y driver den däremot i de övre delarna av spiralen åt venster, i de undre delarna åt höger. Det alstras sålunda en åt höger riktad resulterande verkan av Y, som är proportionell mot $-\frac{\partial Y}{\partial z}$, ifall Y växer med z. Likaså driver kraftkomponenten Z elektronen i de främre delarna av spiralen åt venster, i de bakre delarna åt höger, varvid den resulterande, åt höger riktade verkan av Z är proportionell mot $+\frac{\partial Z}{\partial y}$. I den vanliga ekvationen för elektronens rörelse har man därför att i stället för kraften X införa uttrycket $X + f\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right)$, varigenom erhålles ekv. 1). Då, såsom i fig. 1, banan har formen av en högervriden skruvlinje och koordinataxlarna äro så riktade, som i samma figur angives, är faktorn f tydligen negativ (för en venstervriden spiral är f däremot under samma förutsättning positiv). Dess absoluta värde beror av skruvlinjens diameter och stighöjd. År stighöjden liten, måste elektronen beskriva ett stort antal varv för att tillryggalägga en given vägsträcka i x-axelns riktning, och den resulterande verkan av kraftkomponenterna Y och Z är då större än om stighöjden är stor. Med växande stighöjd närmar sig spiralen en rät linje och faktorn f värdet noll.

Om vi för enkelhetens skull antaga, att endast elektroner av en enda egensvängningsperiod förekomma, antager ekv. 2) den enklare formen



2 a) $$\varphi = \frac{k_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

För en parallellt med z-axeln fortskridande våg har k_0 samma förtecken som f. Ett medium, hos vilket elektronernas banor utgöras av högervridna spiraler (f negativ), vrider således polarisationsplanet i negativ led (för ett emot strålarnas fortplantningsriktning blickande öga) eller i samma riktning som visarna på ett ur röra sig, ifall $\lambda > \lambda_0$. För $\lambda < \lambda_0$ sker vridningen tydligen (enligt 2 a) i positiv riktning. Ifall elektronernas banor äro venstervridna spiraler, är verkan i vartdera fallet den motsatta.

6. Den ifrågavarande teorin tillåter sålunda en ganska åskådlig föreställning om orsaken till den betraktade optiska företeelsen. Man besitter dock icke något medel att kunna direkt pröva i vad mån denna föreställning motsvarar verkligheten, och frågan på vilket sätt elektronernas banor genom molekularstrukturens inverkan eventuellt kunna antaga formen av skruvlinjer, är tillsvidare obesvarad. Möjligheten av den ovan utvecklade hypotesen om orsaken till rotationspolarisationen (hos naturligt-aktiva isotropa medier) kan emellertid experimentellt prövas med tillhjälp av de Hertz'ska vågorna. Av ett mycket stort antal regellöst riktade skruvformiga resonatorer kan man nämligen bilda ett artificiellt dissymmetriskt-isotropt system, hos vilket elektronerna (hos resonatorerna) under de elektromagnetiska vågornas inverkan äro tvungna att röra sig i spiralformiga banor. *Att ett dylikt isotropt system av spiralformiga resonatorer i själva verket vrider de infallande vågornas polarisationsplan på ett sätt, som icke blott kvalitativt utan även kvantitativt överensstämmer med den omordade teorins fordringar*, skall framgå av de i det följande beskrivna försöken. På samma gång dessa försök alltså giva ett nytt stöd för denna teori, bilda de tillika *ett direkt elektromagnetiskt analogen till ljusets rotationspolarisation hos naturligt-aktiva isotropa medier*[1]).

---

[1]) Då man ställer ljusets lineära polarisation hos dubbelbrytande kristaller i samband med kristallstrukturen, plägar man, som känt, stöda sig

En av Sir William Ramsay (i hans bok »Moderne Chemie», I p. 134; 1908) vid framställning av van't Hoff's ovannämnda hypotes (se sid. 4) uttalad tanke, att de elektriska vågorna möjligen skulle erbjuda ett medel att närmare utforska de optiskt aktiva ämnenas molekulära struktur, var den första, yttre anledningen till de följande försökens anställande.

Försök.

1. Koppartrådar av längden 9 cm och tjockleken 1,2 mm böjdes så, att de erhöllo formen av spiraler med diametern 10 mm och en stighöjd av c:a 7 mm (varje spiral omfattade sålunda två och ett halvt varv; jmf. fig. 1). De sålunda erhållna spiralformiga resonatorerna omgåvos med bomull så,

---

på de bekanta försöken med vanliga, av parallella metalltrådar bestående Hertz'ska gitter. Vid förklaringen av vissa optiska fenomen, som man sammanfattat under benämningen »optisk resonans», har man likaså städse hänvisat till den selektiva absorption (och reflexion), som de Hertz'ska vågorna lida hos artificiella resonatorsystem (denna fråga behandlas utförligt i förf:s arbete: »Über elektrische und optische Resonanz», Finska Vet.-Soc:s Öfversigt LVII, 1914). Beträffande den av aktiva medier alstrade fotogyrationen har man däremot hittills icke kunnat hänvisa till något annat elektromagnetiskt analogon, än möjligen till ett av Bose (Proc. Roy. Soc. *63*, p. 146; 1898) med torderade jutefibrer anställt försök. Denne hade torderat mindre cylindriska stycken av den fibrösa juteväxten, dels åt venster och dels åt höger. Då ett antal sådana i samma led torderade jutestycken bragtes i den elektriska polarisationsapparaten, ända mot ända i en med strålarna parallell riktning, visade »analysatorn» (kohärern), som befann sig i korsställning i förhållande till »polarisatorn» (oscillatorn), en svag verkan, vilket däremot ej var fallet, om »gittret» bestod av en blandning av lika många åt motsatta håll torderade jutestycken. Utom att detta i och för sig ganska intressanta försök var av uteslutande kvalitativ natur, motsvarade det de ovan refererade teoretiska föreställningarna endast däri, att det »aktiva» jutegittrets element hade en ensidigt asymmetrisk (vriden) struktur. Om några elektriska egensvängningar hos jutefibrerna kan det ej vara tal, varför även, om några kvantitativa data skulle föreligga, dessa ej skulle kunna jämföras med formeln 2) eller 2 a). Jutefibrerna intogo dessutom en alldeles annan ställning till vågornas fortplantningsriktning än den, som de verksamma spiralformiga resonatorerna ovan antogos göra. Av särskilda orsaker synes det ovisst, huruvida ett system av regellöst ställda torderade jutestycken överhuvudtaget skulle kunna alstra någon bestämd rotation.

att varje resonator befann sig i centrum av en bomullsboll. Dessa bollar placerades sedan utan ordning i cylindriska pappaskar av olika höjd och med bottendiametern 26 cm. På detta sätt erhöllos särskilda tredimensionala system av spiralformiga resonatorer, vilkas axlar voro fullkomligt regellöst riktade åt olika håll, nämligen ett system M_1 av 300 venstervridna spiraler, ett annat M_2 av 200 likadana spiraler samt ett system M_3 av 200 högervridna spiraler. Resonatorernas fördelningstäthet utgjorde c:a 21 resonatorer per dm³.

2. Efter att hava prövat särskilda andra försöksanordningar, vilka i ett eller annat avseende visade sig otillfredsställande, utförde jag de slutliga mätningarna med användning av den i fig. 2 schematiskt framställda anordningen. Det

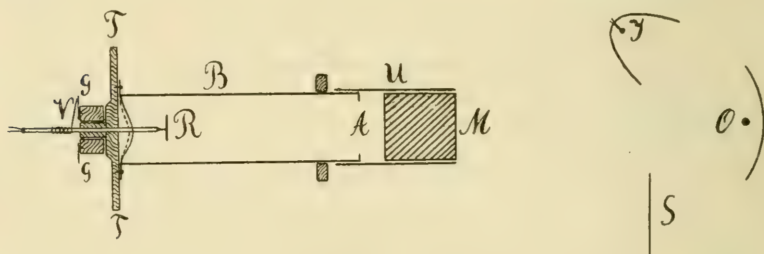


Fig. 2.

från oscillatorn O och dess reflektor utgående strålknippet, som på ena sidan begränsades av den till standardindikatorn *I* hörande cylindrisk-paraboliska strålsamlaren och på den andra av metallskärmen *S*, genomgick det inom det fast monterade cylindriska metallröret *U* befintliga resonatorsystemet *M* och inträdde därefter genom den 20 cm vida cirkelrunda öppningen A i det 1 m långa, kring sin geometriska axel vridbara cylindriska metallröret *B*, i vars bakre del den lineära med ett termoelement försedda mätningsresonatorn *R* var anbragt. Emedan verkan på resonatorn *R* märkbart förändrades, om denna det minsta förändrade sin ställning i förhållande till väggarna av röret *B*, måste *R* vara orubbligt förbunden med detta rör, vilket åstadkoms därigenom, att röret på det sätt, som i figuren antydes, var fastgjort vid

den till mätningsresonatorns stativ hörande vridbara trästaven *T*. Korsningsvinkeln mellan mätningsresonatorn *R* och den städse vertikalt ställda stavformiga oscillatorn *O* avlästes på gradskivan *G* medelst en visare *V*. Beträffande oscillatorns, mätningsresonatorns och standardindikatorns konstruktion samt mätningsmetoden (samtidig avläsning av tvenne med *R* resp. *I* förbundna galvanometrar) hänvisas till ett tidigare arbete[1]). För att, åtminstone i flertalet fall, undvika negativa grader var gradskivan *G* så ställd, att vid parallellställning av *O* och *R* den då uppåt riktade visaren *V* pekade på gradstrecket 90°, varvid nollstrecket befann sig på venstra sidan om skivans medelpunkt. Vid varje ställning av *R* mättes intensiteten upprepade gånger, varefter medeltalet av de erhållna (med varandra städse mycket nära överensstämmande) värdena beräknades. Oscillatorn *O* och mätningsresonatorn *R* voro i alla de fall, då annorlunda icke säges, isokrona.

3. Nästan alla de i det följande beskrivna försöken hade jag tidigare utfört med användning av en något avvikande försöksanordning, medelst vilken jag för polarisationsplanets vridning erhöll värden, som överensstämde med de med den nyssbeskrivna anordningen erhållna, men vilken icke tillät att på ett exakt sätt bestämma den av resonatorsystemet (*M*) utövade absorptionen och dennas beroende av våglängden, I stället för metallröret *U* använde jag därvid en stor (1 m hög och 2 m bred) metallskärm, försedd med en cirkelrund öppning (av diametern 23 cm), varvid resonatorsystemet *M* placerades mellan denna öppning och öppningen *A* av röret *B* under iakttagande av möjligast noggrann symmetri i uppställningen. Mätningsresonatorn R var därjämte i detta fall försedd med en vid staven *T* fäst parabolisk strålsamlare, med vilken den närbelägna ändan av röret *B* i varje punkt stod i god kontakt (därav den i fig. 2 antydda formen av denna ända av röret). Det visade sig, att man medelst denna försöksanordning erhöll ett för stort värde för förhållandet

---

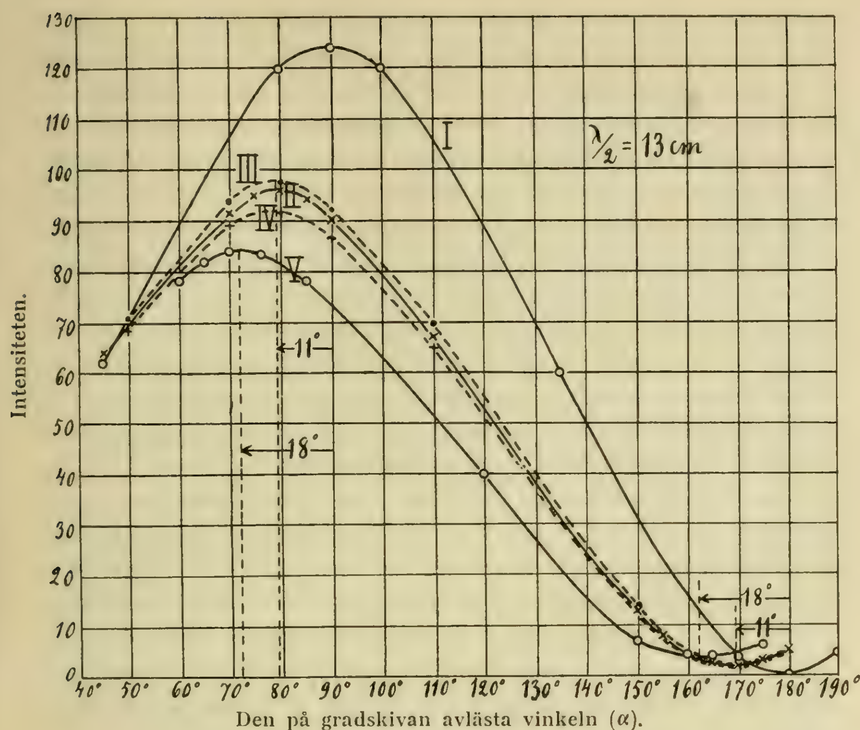
[1]) K. F. Lindman, Finska Vet.-Soc:s Öfversigt. LI. 1908—1909. Afd .A. N:o 5.

mellan det genom resonatorsystemet gångna strålknippets intensitet och den i frånvaro av *M* uppmätta intensiteten, i det att den förra vid de använda större våglängderna var t. o. m. större än den senare (alltså en skenbar *förstärkning* av den genomgångna intensiteten). Detta har sin förklaring däri, att i frånvaro av *M* de genom skärmöppningen gångna strålarna starkt spriddes åt olika håll, varemot resonatorsystemet *M* sammanhöll dem genom en verkan, som något påminner om inre totalreflexion. De mellan den centrala delen av mottagningsapparatens paraboliska spegel och *M* försiggående flerfaldiga reflexionerna visade sig även (vid förflyttning av *M*) något litet, ehuru i oväsentlig grad, inverka på den uppmätta intensiteten. Ifrågavarande försöksanordning hade slutligen även den olägenheten, att (såsom det visade sig vid våglängdens mätning enligt den Boltzmann-Klemenčič'ska metoden med två förskjutbara metallspeglar) resonatorn *R* hade en något större egensvängningsperiod, då den befann sig i den *slutna* ändan av röret *B*, än då den var fristående. Var däremot den ända av röret, där *R* befann sig, öppen (såsom i fig. 2), var en dylik inverkan av det metalliska omhöljet icke märkbar. Vid användning av den i fig. 2 angivna försöksanordningen förändrades icke häller verkan på *R* märkbart, då M försköts inom röret *U*.

4. I fig. 3 framställer kurvan I den i frånvaro av absorberande resonatorsystem (*M*) uppmätta direkta strålningsintensiteten såsom funktion av den på gradskivan avlästa vinkeln (α) i det fall, att halva våglängden $\lambda/_2$ (för såväl *O* som *R*) var $=13$ cm. Det framgår av denna kurva, att de från oscillatorn utgående vågorna voro *fullständigt rätlinigt polariserade* [1]) (detsamma gäller även för övriga använda våglängder) *samt att den med den rätliniga termoresonatorn uppmätta strålningsintensiteten var direkt proportionell mot kvadraten på cosinus för lutningsvinkeln mellan O och R och*

---

[1]) En dylik »ren» verkan (hvilken visar sig däri, att den uppmätta intensiteten är exakt $=0$, då *O* och *R* bilda en rät vinkel med varandra) har kunnat uppnås utan användning av polarisationsgitter därigenom, att vid oscillatorns och resonatorns konstruktion särskilda omständigheter beaktats, vilka berörts i förf:s på sid. 13 citerade arbete.



Den på gradskivan avlästa vinkeln (α).

Fig. 3.

således även proportionell mot kvadraten på vågrörelsens amplitud [1]) (för $\alpha=90°$ är intensiteten med stor noggrannhet två gånger så stor som för $\alpha=45°$ och $\alpha=135°$).

Efter införande av det av 300 venstervridna spiraler bestående resonatorsystemet M_1 i röret U erhölls först vid variation av α kurvan II. Sedan M_1 vridits kring sin egen geometriska axel 180°, erhölls kurvan III, och efter ytterligare vridning av M_1 ett halvt varv kring en mot den förra

[1]) Denna lag, som jag redan för ett flertal år tillbaka (i arbetet »Über stationäre elektriche Wellen», Helsingfors 1901) experimentellt fastställt, gäller naturligtvis endast under förutsättning att oscillatorn och resonatorn motsvara de i föregående not antydda fordringarna och att de vågor, som träffa resonatorn, äro åtminstone närmelsevis plana. Att M. Paetzold (Inaug. Dissertation, Leipzig 1905) vid en av honom senare verkställd prövning funnit lagen gälla endast approximativt, har sin förklaring däri, att vid hans försök de nyssnämnda villkoren icke voro uppfyllda.

vinkelrät axel (strålknippet genomgick nu M_1 i motsatt riktning mot förut) erhölls kurvan IV. Dessa tre kurvor visa alla överensstämmande *en vridning av polarisationsplanet i positiv led* (se sid. 8) *om 11°*[1]). I likhet med naturligt-aktiva ämnen i deras förhållande till ljusvågorna (men i motsats till de magnetiskt aktiva) hade resonatorsystemet sålunda egenskapen *att vrida de elektromagnetiska vågornas polarisationsplan i samma led* (i förhållande till vågornas fortplantningsriktning) *som förut, då strålarnas riktning förbyttes till den motsatta.* Att de sistnämnda kurvornas ordinator för $\alpha = 169°$ hade ett från noll något, ehuru obetydligt, avvikande värde, tyder på att de genom M_1 gångna vågorna icke voro fullkomligt rätlinigt, utan i någon ringa mån *elliptiskt polariserande.* Avvikelsen från det lineära polarisationstillståndet är emellertid, såsom av fig. 3 framgår, i detta fall så ringa, att den kan försummas. Emedan de maximala ordinatorna hos kurvorna II—IV (för $\alpha = 79°$) visserligen mycket nära men dock icke fullständigt överensstämma med varandra, syntes det ändamålsenligt att vid de följande försöken med olika våglängder städse hava resonatorsystemet M_1 orienterat på ett och samma sätt, varför det sedermera alltid ställdes så som vid upptagandet av kurvan II i fig. 3. I sammanhang härmed förtjänar omnämnas, att ett resonatorsystem, som bestod av endast 100 resonatorer, i olika ställningar vred polarisationsplanet i någon mån olika (dock städse i samma led), vilket tydligen berodde på att resonatorernas antal då icke var tillräckligt stort (resonatorer av någon viss riktning förefunnos i övervägande antal). Även de på sid. 12 omnämnda av 200 element bestående resonatorsystemen M_2 och M_3 erhöllo först efter upprepad blandning av resonatorerna en fullt isotrop karaktär.

Att den av de venstervridna spiralformiga resonatorerna alstrade rotationen skedde i positiv led överensstämmer med

---

[1]) I omgivningen av minimistället ($\alpha = 169°$) sammanfalla kurvorna II —IV fullständigt, så att det icke varit möjligt att på detta ställe i fig. 3 utsätta de enskilda kurvornas fixa punkter. För fastställandet av minimiställets läge var det nödigt att upprita de ifrågavarande delarna av dessa kurvor enligt en betydligt större höjdskala än den i fig. 3 tillämpade.

vad man enligt den i inledningen refererade teorin kan vänta sig (se p. 10), förutsatt att — vilket vi även senare skola finna bekräftat — de infallande vågornas längd ($\lambda = 26$ cm) var större än den våglängd (λ_0), som motsvarade de av 9 cm långa trådar bestående resonatorernas egensvängningar.

5. Kurvan V i fig. 3 erhölls med ett system av sammanlagt 500 venstervridna spiraler (det av 200 venstervridna spiraler bestående systemet M_2 anbragtes omedelbart bakom det förut använda systemet M_1). Vridningsvinkeln var i detta fall, såsom av kurvan V framgår, $= +18°$. Då det »aktiva skiktets» tjocklek ökades i förhållandet $5 : 3 = 1{,}67 : 1$, växte således polarisationsplanets vridning i förhållandet $18 : 11 = 1{,}64 : 1$ eller således (inom observationsfelens gränser) i samma förhållande som skiktets tjocklek. *Den av resonatorsystemet alstrade vridningen av polarisationsplanet var alltså direkt proportionell mot det av strålarna genomgångna skiktets tjocklek eller mot det antal resonatorer, som befunno sig i strålarnas väg.* Denna slutsats överensstämmer, såsom vi finna, fullständigt med den motsvarande av Biot funna optiska lagen.

6. De i fig. 4 uppdragna kurvorna erhöllos genom försök med *olika våglängder* vid användning av samma resonatorsystem (M_1) som förut. För bättre jämförelses skull äro alla ordinator reducerade till procent av den direkta (i frånvaro av M_1 uppmätta) strålningens intensitet. Kurvan II är identisk med den lika benämnda kurvan i fig. 3. Om vi från denna kurva övergå till kurvan III (i fig. 4), observera vi, att polarisationsplanets vridning endast obetydligt ökades, då halva våglängden $\left(\frac{\lambda}{2}\right)$ minskades från 13 cm till 11,4 cm. »Ellipticiteten» (förhållandet mellan den minsta och den största ordinatan eller egentligen kvadratroten därav) ökades däremot samtidigt märkbart. Ännu betydligt större var avvikelsen från det lineära polarisationstillståndet vid en halv våglängd $\frac{\lambda}{2} = 10$ cm (kurvan IV). I detta fall hade emellertid vinkeln mellan ellipsens större axel (riktningen för den maximala intensiteten) och den elektriska vektorn hos

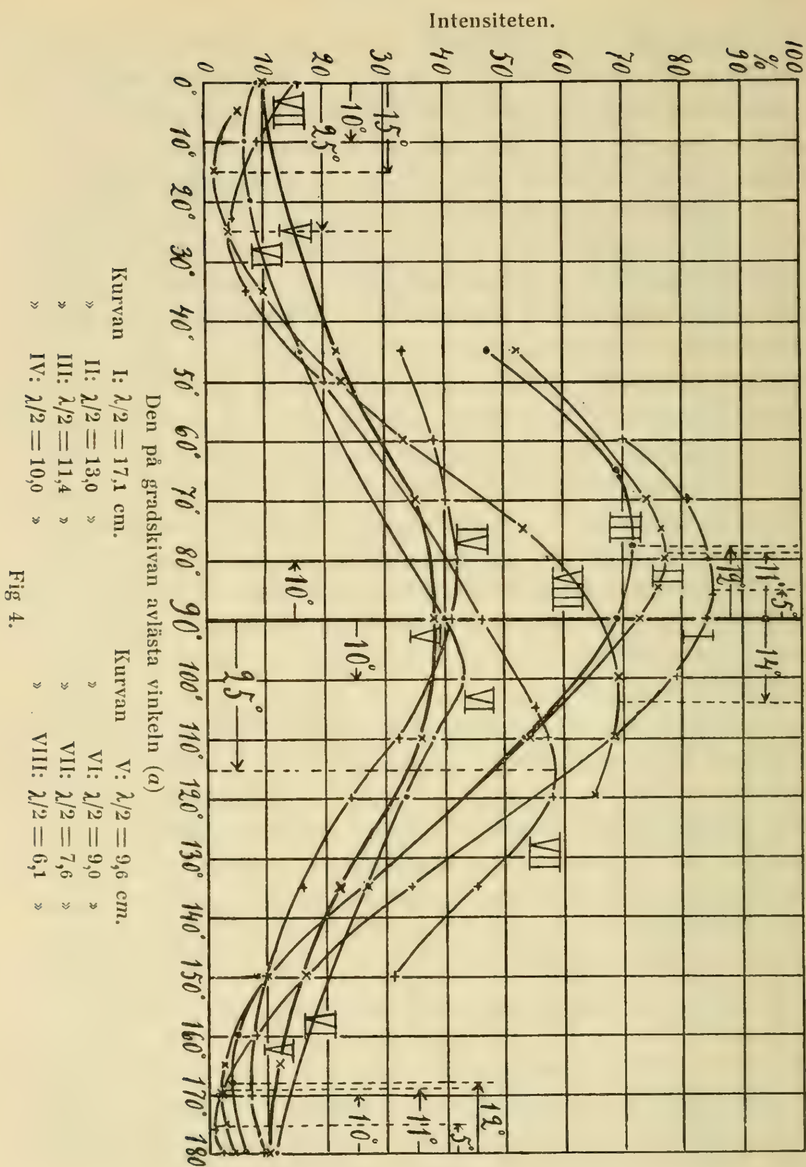


Fig 4.

de infallande lineärt polariserade vågorna minskats till c:a 10°. Att man i dessa och övriga här betraktade fall, då en avvikelse från den lineära polarisationen förekom, verkligen

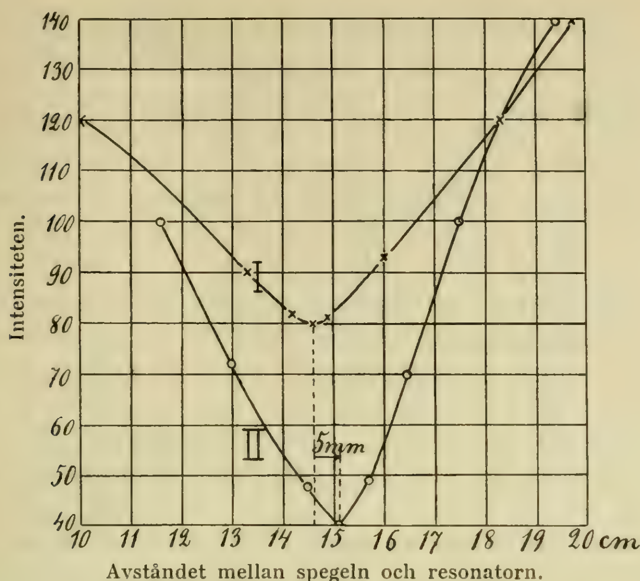
hade att göra med elliptiskt polariserade vågor, skall framgå av senare (sid. 27) beskrivna försök. Kurvan V utvisar, att vid en halv våglängd $\frac{\lambda}{2}=9{,}6$ cm svängningsrörelsens bana hos de ur M_1 utträdande vågorna hade formen av en *rättstående ellips, vars större axel var parallel med de infallande vågornas elektriska vektor*, och hos vilken förhållandet mellan den mindre och den större axeln (=kvadratroten ur förhållandet mellan den minsta och den största ordinatan) var ännu större än hos den senast betraktade ellipsen.

Vid fortsatt minskning av våglängden hade, såsom av de följande kurvorna VI—VIII framgår, rotationsvinkeln åter ett från noll avvikande värde men *motsatt förtecken mot förut*. Samtidigt avtog svängningsbanans ellipticitet, så att de resulterande svängningarna redan vid $\frac{\lambda}{2}=7.7$ cm kunde anses för närmelsevis rätliniga. Vridningsvinkeln, som (till sitt absoluta belopp) först hastigt växte, så att den för $\frac{\lambda}{2}=7{,}7$ cm var $=25°$ (för $\frac{\lambda}{2}=9$ cm däremot $=10°$), avtog senare kontinuerligt, då våglängden ytterligare minskades (för $\frac{\lambda}{2}=6{,}1$ cm var den enligt kurvan VIII lika med c:a 15°). Vid ökning av våglängden utöver den till först betraktade storleken ($\frac{\lambda}{2}=13$ cm) minskades likaså vridningsvinkeln, så att den för $\frac{\lambda}{2}=17{,}1$ cm (kurvan I) var c:a 5°.

7. Såväl den nyssnämnda växlingen av rotationens förtecken som den elliptiska formen av svängningsbanan vid passerandet av det ställe, där teckenväxlingen skedde, står, såsom av inledningen framgår, i överensstämmelse med teorins fordringar och med motsvarande optiska försök, förutsatt att den våglängd, vid vilken rotationen bytte om förtecken, överensstämde med resonatorsystemet M_1:s egensvängningars våglängd. Halva våglängden hos de vågor, som äro isokrona med en c:a 1 dm lång rätlinig eller en ringformigt böjd tunn metalltråds egensvängningar, är, som bekant, en-

dast obetydligt (någon mm) större än ledarens geometriska längd. Hos de 9 cm långa spiralformigt böjda resonatorerna, med vilka dessa försök anställdes och hos vilka spirallinjens stigning (=c:a 0,7 cm) var relativt stor, kan halva »egenvåglängden» (till följd av den ökade självinduktionen) vara något, men icke häller mycket större, än om dessa resonatorer vore rätliniga. En blick på de olika kurvorna i fig. 4 ger även vid handen, att den av resonatorsystemet utövade absorptionen (vilken senare noggrannare skall undersökas) hade sitt maximivärde i närheten av $\frac{\lambda}{2}=9{,}6$ cm. Det synes sålunda plausibelt, att den våglängd av $2\times9{,}6$ cm, vid vilken rotationen bytte om förtecken, överensstämde med de spiralformiga resonatorernas egenvåglängd (λ_0).

För att ytterligare pröva riktigheten av denna slutsats försökte jag experimentellt utröna, i vad mån en resonators egensvängningsperiod ökades, då resonatorn förändrades från rätlinig till spiralformig. I den ena av de tvenne cylindriska hylsor, mellan vilka mätningsresonatorns termoelement var anbragt, infördes en 1,2 mm tjock koppartråd, vars utom hylsan stående del var 9,5 cm lång (i den andra hylsan infördes icke någon tillsats). Sedan oscillatorn (O) approximativt stämts till resonans med den sålunda erhållna 13,5 cm långa lineära resonatorn, kunde dennas egenvåglängd utan svårighet bestämmas. Då de från O utgående vågorna under normal incidens träffade en större plan kopparspegel, erhölls genom variation av avståndet mellan spegeln och den parallellt därmed orienterade resonatorn kurvan I i fig. 5, vars minimiställe angiver, att den lineära resonatorns halva våglängd var =14,6 cm. Den nyssnämnda 9.5 cm långa koppartråden böjdes därefter — med undantag av det c:a en halv cm långa stycke därav, som var närmast hylsan — till en likadan spiral (med samma diameter och samma stighöjd) som de tidigare använda. Med den till sin form sålunda förändrade mätningsresonatorn erhöll jag på nyss beskrivet sätt kurvan II i samma figur. Det framgår av denna, att



Avståndet mellan spegeln och resonatorn.
Fig. 5.

spiralformens verkan på våglängden bestod i en 5 mm stor ökning av resonatorns halva egenvåglängd. Enligt en av Abraham[1]) teoretiskt härledd formel är en 9 cm lång och 1,2 cm tjock lineär ledares halva egenvåglängd =9,1 cm. Lägges härtill det av spiralformen betingade tillskottet av 5 mm, erhålles för de tidigare använda spiralformiga resonatorernas halva egenvåglängd $\frac{\lambda_0}{2}$ värdet 9,6 cm. Den på sid. 20 dragna slutsatsen har sålunda genom dessa försök fullständigt bekräftats.

Kurvorna IV—VII i fig. 4 visa, att polarisationsplanets[2]) rotation ytterst hastigt förändrades, då vågornas längd passerade värdet $\lambda_0 = 2 \times 9{,}6$ cm. En förändring av mottagningsresonatorns längd om c:a 1 mm var i själva verket då

---

[1]) M. Abraham, Wied. Ann. *66*, p. 435; 1898.

[2]) Även då vågorna äro elliptiskt polariserade, kan man tala om en vridning av *polarisationsplanet*, i fall man med detta förstår den med svängningsellipsens större axel parallella komponentens polarisationsplan.

tillräcklig för att märkbart förändra rotationsvinkelns värde, vilket vittnar om att det absorberande resonatorsystemets egensvängningsperiod var tämligen skarpt utpräglad. Att i fig. 5 minimet hos kurvan II är betydligt skarpare utbildat än det hos kurvan I, bevisar även, *att en spiralformig resonators egensvängningar äro betydligt mindre dämpade än en motsvarande rätlinig resonators*, vilket tydligen har sin grund i den förra resonatorns större självinduktion.

8. Med kännedom om resonatorsystemets egenvåglängd $\lambda_0 = 2 \times 9{,}6$ cm kunna vi nu undersöka i vad mån de för olika våglängder experimentellt funna värdena på rotationen överensstämma med den på teoretisk väg uppställda formeln 2 a) på sid. 10, varvid dock genast bör observeras, att, såsom på sid. 8 omnämnts, denna formel är härledd under förutsättning, att de infallande vågornas period icke nära överenstämmer med resonatorernas (elektronernas) egensvängningsperiod, i vilket fall den av absorptionen förorsakade ellipticiteten hos svängningsbanan kan försummas, i det att — om en ellipticitet överhuvudtaget är märkbar — ellipsens större axel då har samma ställning som den lineära svängningsbanan skulle hava i frånvaro av absorption (jmf. sid. 2). Till utgångspunkt för beräkningarna kunna vi lämpligast välja det med största möjliga noggrannhet (se sid. 16) bestämda värdet på vridningsvinkeln, nämligen 11°, som erhölls för $\frac{\lambda}{2} = 13$ cm. Med användning av värdet $\lambda_0 = 2 \times 9{,}6$ cm kan man då enligt formeln 2 a) lätt beräkna de vridningsvinklar (φ), som motsvara övriga ifrågakommande våglängder. I följande tabell äro de sålunda beräknade värdena på vridningsvinkeln sammanställda med de (medelst kurvorna i fig. 4) experimentellt funna värdena. Ehuru fallet $\frac{\lambda}{2} = 9{.}6$ cm $= \frac{\lambda_0}{2}$ och de närmast detta liggande fallen på grund av det nyss sagda redan på förhand skulle kunnat uteslutas, äro de dock för jämförelsens skull även upptagna i tabellen. Betydelsen av rotationens förtecken har redan tidigare (på sid. 8) blivit fastställd.

Halva våglängden $\frac{\lambda}{2}$	Den av M_1 alstrade rotationen.	
	Observerat värde:	Beräknat värde:
17,1 cm	$+5^0$	$+4{,}2^0$
13,0 »	$+11^0$	—
11,4 »	$+12^0$	$+22{,}3^0$
10,0 »	$+10^0$	$+108^0$
9,6 » $=\frac{\lambda_0}{2}$	0^0	$\pm\infty$
9,0 »	-10^0	-75^0
7,7 »	-25^0	$-25{,}7^0$
6,1 »	-14^0 à -15^0	$-15{,}4^0$

Det framgår av denna tabell, *att för* $\frac{\lambda}{2} \geqq$ *13 cm och för* $\frac{\lambda}{2} \leqq$ *7.7 cm de observerade värdena på rotationsvinkeln t. o. m. noggrannare än man kunnat vänta sig överensstämma med de enligt formeln 2 a) beräknade värdena. Denna överensstämmelse innebär tillika en direkt verificering av samma formel*[1]. Att en så stor överensstämmelse mellan de beräknade och de observerade värdena, som den tabellen utvisar, överhuvudtaget kunnat uppnås beror till icke oväsentlig del därpå, att de spiralformiga elementen av det aktiva skiktet, enligt vad tidigare påvisats, hava en ganska skarpt utpräglad egensvängningsperiod, tillföljd varav den motsvarande våglängden λ_0 kunnat genom undersökning av svängningsellipsens ställning med stor noggrannhet bestämmas.

9. Man erhåller en ganska åskådlig framställning av svängningsbanans och vridningsvinkelns förändring med våglängden vid passerandet av resonatorsystemet M_1:s egenvåglängd, om man, såsom i fig. 6 visas, uppritar de resulterande

[1] På optisk väg kan en dylik direkt verificering av formeln 2 a) icke ernås. Utom att de aktiva elektronernas egensvängningsperiod icke kan direkt bestämmas (hos de optiskt aktiva ämnena), är även hela den förutsättning om elektronernas svängningsrörelse under inverkan av virvelformigt fördelade krafter, varpå teorin för fotogyrationen vilar, av rent hypotetisk natur (jmf. sid. 10).

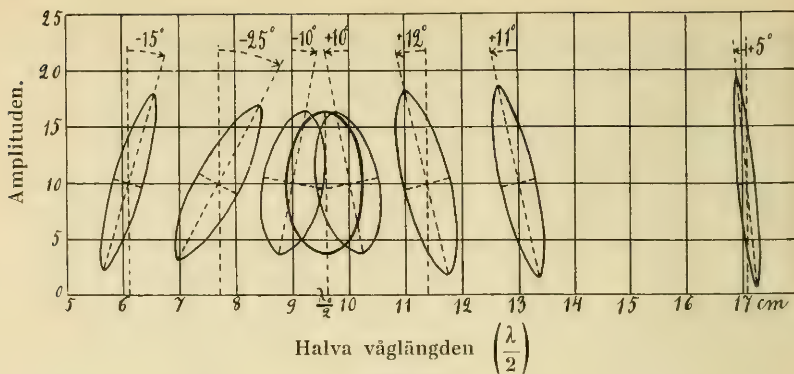


Fig. 6.

svängningsbanorna kring de punkter på en horisontell axel, som representera de motsvarande halva våglängderna. Svängningsrörelsens amplitud i riktning av ellipsernas huvudaxlar ha i denna figur i varje särskilt fall erhållits genom utdragande av kvadratroten ur den motsvarande i fig. 4 grafiskt framställda intensitetens maximi- eller minimivärde. Emedan de värden, som erhållits för förhållandet mellan svängningsellipsernas mindre och större axlar, snarare äro för stora än för små (jmf. p. 31), kunna vi i de yttersta i fig. 6 angivna fallen anse polarisationen för närmelsevis rätlinig.

10. Vid undersökning av den av resonatorsystemet M_1 utövade *absorptionen* och dennas beroende av våglängden har man att observera, att om vågorna äro elliptiskt polariserade, deras intensitet är lika med summan av de i de båda huvudaxlarnas riktningar uppmätta intensiteterna, alltså i varje särskilt fall lika med summan av den största och den minsta ordinatan hos den motsvarande kurvan i fig. 4. Emedan ordinatorna i denna figur angiva det genom M_1 gångna strålknippets intensitet i procent av det direkta, oförsvagade strålknippets intensitet, erhåller man den mot ett visst värde på $\frac{\lambda}{2}$ svarande absorptionen genom att från talet 100 substrahera nämnda ordinatsumma. Man får sålunda den i fig. 7 återgivna absorptionskurvan.

Det ganska skarpt utbildade maximet hos denna kurva vittnar om en mycket tydlig selektiv absorption, betingad

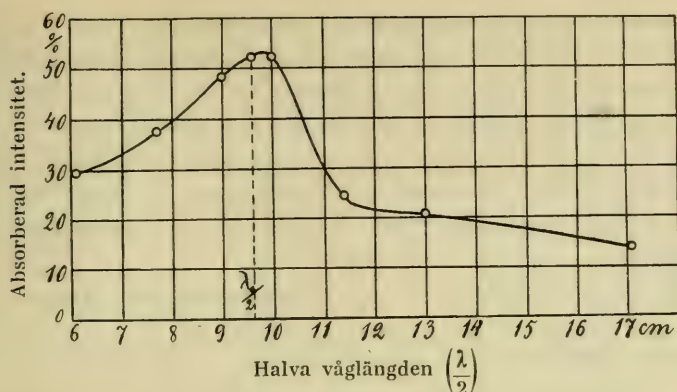


Fig. 7.

av en utpräglad egensvängningsperiod hos det absorberande systemets element. Att absorptionsmaximet till sitt läge icke fullständigt motsvarar resonatorsystemets egenvåglängd $\left(\frac{\lambda_0}{2} = 9{,}6 \text{ cm}\right)$ utan är något litet *förskjutet i riktning åt de större våglängderna till* utgör sannolikt en verkan av de talrika absorberande elementens anhopning. Enligt Planck's elektromagnetiska dispersionsteori [1]) bör nämligen en dylik förskjutning av absorptionsmaximet äga rum hos medier med stark absorption, vilka kunna tänkas sammansatta av eller innehålla ett stort antal regellöst ställda elektromagnetiska resonatorer med en enda tydligt utpräglad egenperiod. Extinktions- eller absorptionskurvorna för medier av denna typ karaktäriseras av Planck på följande sätt: »sie enthalten einen breiten Streifen metallischer Absorption, dessen Maximum aber nicht mit der Wellenlänge der Eigenperiode eines einzelnen Resonators zusammenfällt, sondern gegen diese mehr oder weniger beträchtlich nach der Seite der längeren Wellen hin verschoben erscheint. Der Abfall der Extinktionskurve vom Maximum nach der Seite der längeren Wellen hin ist immer steiler als der nach der entgegengesetzten Seite.» Vi finna att denna karakteristik fullständigt passar in på absorptionskurvan i fig. 7. Emedan även förutsättningarna för Planck's teori (utpräglad egenperiod hos resonatorerna och ett avstånd mellan närbelägna resona-

[1]) M. Planck, Berliner Berichte, p. 474; 1892 och p. 480; 1903.

torer, som är stort i jämförelse med resonatorernas egna dimensioner, men litet i förhållande till de i mediet fortskridande vågornas längd), om icke fullständigt, så dock närmelsevis voro uppfyllda vid de ovan beskrivna försöken, synes mig *den nyssnämnda förskjutningen av absorptionsmaximet kunna uppfattas såsom en tämligen direkt, med elektromagnetiska vågor erhållen bekräftelse av Planck's här återgivna teoretiska slutsats.* [1])

Oberoende av denna ringa förskjutning av absorptionskurvans maximipunkt, kan punkten $\frac{\lambda}{2} = 9{,}6$ cm på abscissaxeln i fig. 7 med ganska stor noggrannhet anses belägen i centrum av det för resonatorsystemet M_1 karakteristiska »absorptionsband», som angives av absorptionskurvans höjning i omgivningen av nämnda punkt. I stället för att, såsom tidigare, säga, att rotationen byter om förtecken för $\lambda = \lambda_0$, kunna vi således även säga, *att detta teckenombyte sker, då man vid förändring av våglängden passerar absorptionsbandets centrum.* På detta sätt uttryckt, överensstämmer denna lag fullständigt med den motsvarande på experimentell väg funna optiska lagen (se inledningen, sid. 2).

Att hos naturligt-aktiva medier även kunna förekomma absorptionsband, som icke stå i något samband med dessa ämnens optiska vridningsförmåga, förklarar man, som bekant, genom antagandet, att utom den eller de elektrongrupper, som förorsaka polarisationsplanets vridning (de s. k. aktiva elektronerna), även kunna förekomma andra elektrongrupper, vilka giva upphov till en selektiv absorption utan någon samtidig fotogyration [2]). En elektromagnetisk motsvarighet

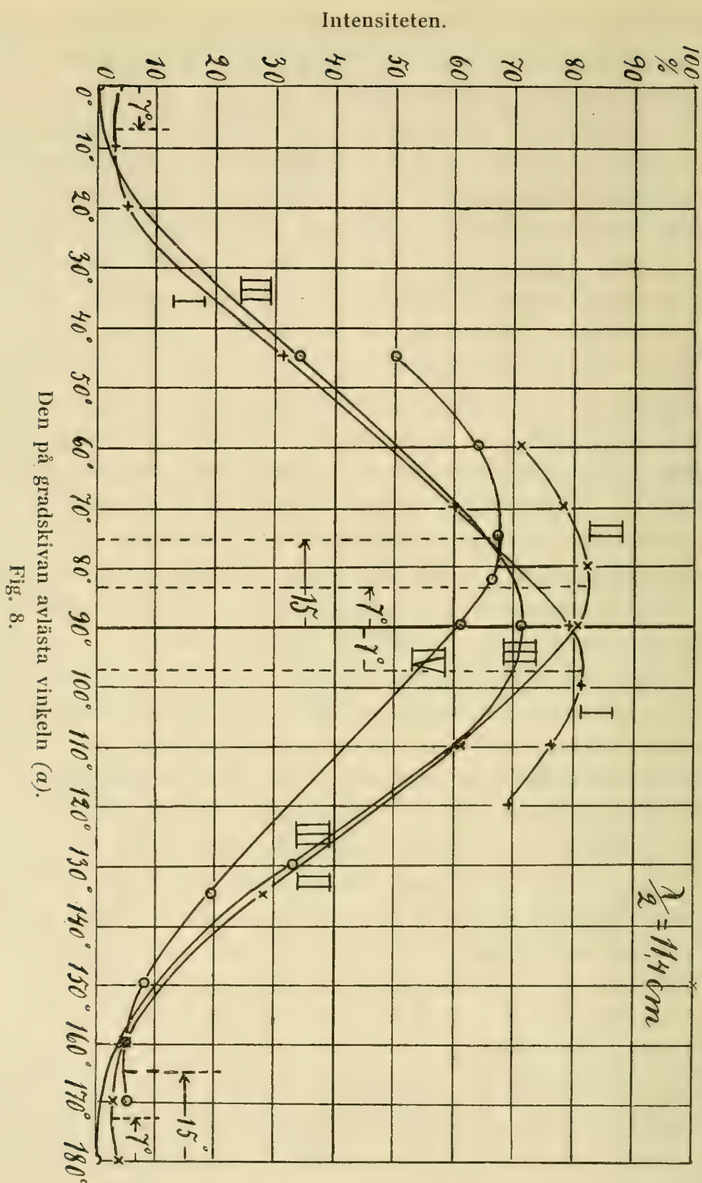
---

[1]) En liknande förskjutning av *reflexionsmaximet* vid Hertz'ska vågors reflexion från ett av *sfäriska* resonatorer bestående plant gitter har jag tidigare (se det i noten på sid. 11 citerade arbetet) iaktagit. Förutsättningen för Planck's teori voro emellertid i betydligt mindre grad uppfyllda vid dessa försök än i det här betraktade fallet.

[2]) Man har t. ex. hos kvarts funnit tvenne infraröda absorptionsband (för $\lambda = 8{,}5\ \mu$ och $\lambda = 21\ \mu$). Vid tillämpning av formeln 2), sid. 7, på de experimentellt funna värdena för φ, visar det sig, att de faktorer k_h, som skulle motsvara dessa våglängder, måste sättas $= 0$. Man kan härav draga den slutsatsen, att de infraröda elektronerna äro optiskt inaktiva.

till ett dylikt medium erhölle man i ett resonatorsystem, som vore sammansatt dels av spiralvridna, dels av symmetriska (t. ex. rätliniga eller ringformiga) element.

11. Kurvan I i fig. 8 erhölls med det på sid. 12 omnämnda av 200 *högervridna* spiraler bestående resonatorsystemet M_3, då halva våglängden var = 11,4 cm. (Ordinatorna för samtliga kurvor i denna figur äro åter uttryckta i procent av den fria strålningens intensitet). Kurvan II i samma figur erhölls däremot med det av lika många *venstervridna* spiraler bestående systemet M_2. Dessa två kurvor äro, såsom av figuren synes, i det allra närmaste symmetriska i avseende å den genom gradstrecket 90° dragna vertikalen, d. v. s. de av de båda resonatorsystemen alstrade rotationerna voro *lika stora men av motsatta förtecken* (—7 resp. +7°). Avvikelsen från den lineära polarisationen var även i vartdera fallet lika stor, såsom man finner vid en jämförelse av ordinatorna för kurvornas minimipunkter. Om nu dessa avvikelser, såsom vi tidigare förutsatt, verkligen berodde på *en elliptisk polarisation* hos de ur resonatorsystemen utträdande vågorna och således icke på en genom diffus reflexion möjligen alstrad depolarisering (blandning av polariserade och opolariserade strålar), böra dessa avvikelser kompensera varandra, om vågorna genomgå båda resonatorsystemen, ställda omedelbart efter varandra. Att detta i verkligheten var fallet framgår av kurvan III i fig. 8, vilken visar en fullständigt lineär polarisation hos de vågor som genomgått de i serie ställda systemen M_1 och M_2. Att denna kurvas ordinator för $\alpha = 45°$ och $\alpha = 135°$ voro lika stora bevisar även, att de av de båda systemen alstrade rotationerna upphävde varandra, så att den resulterande elektriska svängningsrörelsens bana var parallell med den elektriska vektorn hos de infallande vågorna. Att kurvan III:s båda nyssnämnda ordinator (för $\alpha = 45°$ och 135°) äro något litet mindre än samma kurvas halva maximala ordinator (för $\alpha = 90°$) synes åter tyda på att den av de båda elliptiskt polariserade komponenterna sammansatta resulterande svängningsrörelsen i någon mån avvek från den enkla harmoniska rörelsen (de s. k. sinussvängningarna). Den ifrågavarande



Den på gradskivan avlästa vinkeln (α).

Fig. 8.

avvikelsen är dock så ringa, att den knappast behöver tagas i betraktande (observationsfel kunna ock hava bidragit till densamma).

Kurvan IV i fig. 8 erhölls med ett system av 200+200 venstervridna spiraler, bestående av systemet M_2 jämte ett nytt system M_2', som innehöll 200 av systemet M_1:s element. I överensstämmelse med den på sid. 17 fastställda lagen finna vi av denna kurva, att rotationsvinkeln fördubblades, då det aktiva skiktets tjocklek (resp. de aktiva resonatorernas antal) ökades till det dubbla. Samtidigt ökades även i avsevärd grad förhållandet mellan svängningsellipsens mindre och större axel. Absorptionen, som vid användning av det enkla systemet M_2 utgjorde 100—(82+3)=15 % (se kurvan II), var nu enligt kurvan IV lika med 100—(67+5)=28 %. Det tidigare nämnda av 200 venstervridna plus 200 högervridna spiraler bestående sammansatta systemet (M_2+M_3) absorberade enligt kurvan III 100—71=29 % eller således åtminstone i det närmaste lika mycket som det senast betraktade systemet. Av de 85 % av den direkta strålningsintensiteten, som systemet M_2 genomsläppte, genomsläppte systemet M_2' i sin tur $^{72}/_{85}$ eller 85 %. I enlighet med vanliga absorptionslagar *växte* sålunda *absorptionen i geometrisk progression, då det absorberande skiktets tjocklek ökades i aritmetisk progression.*

Genom gradvis och småningom skeende ökning av skiktets tjocklek sökte jag utröna, huruvida icke absorptionen påverkades av en genom flerfaldiga inre reflexioner alstrad interferens (analog med ljusets interferens hos tunna lameller). Den sålunda erhållna kurvan, framställande absorptionen såsom funktion av skiktets tjocklek för $\frac{\lambda}{2}$=11,4 cm, visade visserligen några mindre höjdvariationer, men dessa voro dock av så ringa storlek och så litet regelbundna, att de nästan föllo inom observationsfelens gränser. Detta negativa resultat kan måhända förklaras därigenom, att absorptionen för vågor av längden 2×11,4 cm var relativt stor. Det synes därför icke uteslutet att man genom upprepning av detta försök med vågor av lämpligare längd skulle kunna påvisa en interferens av antytt slag.

12. Då halva våglängden var =9,6 cm eller således $=\frac{\lambda_0}{2}$,

sammanföllo, såsom det var att vänta, de båda kurvor, som motsvarade kurvorna I och II i fig. 8, med varandra, varjämte den kurva, som angav de båda »motsatta» resonatorsystemens (M_2 och M_3) sammanlagda verkan, åter — i likhet med kurvan III i fig. 8 — utvisade en rätlinig polarisation utan rotation (de båda i motsatta led genomlupna svängningsellipserna, som i det av fig. 8 angivna fallet vid sin superposition skuro varandra, voro nu rättstående och kongruenta). Voro resonatorsystemen däremot båda sammansatta av lika vridna spiraler (M_2 och M_2'), bestod deras sammanlagda verkan vid den ifrågavarande våglängden, utom i en ökad absorption, i en tillväxt av förhållandet mellan den vågräta och den vertikala axeln hos den resulterande och fortfarande upprättstående svängningsellipsen.

13. Ett resonatorsystem, som bestod av lika många med varandra likformigt blandade höger- och venstervridna spiraler, lämnade de genomgående vågornas polarisationsplan oförändrat och verkade sålunda endast försvagande (absorberande) på dessa vågor. Ett sålunda sammansatt resonatorsystem utgör följaktligen ett elektromagnetiskt analogon till de s. k. »*racemkropparna*», vilka, ehuru själva optiskt inaktiva, utgöra föreningar eller blandningar av lika mängder aktiva »antipoder» och genom särskilda medel kunna sönderdelas i dessa.

14. Vid alla hittills beskrivna försök voro, såsom tidigare nämnts, oscillatorn O och mätningsresonatorn R åtminstone närmelsevis isokrona. Var detta icke fallet, rättade sig rotationen, såsom man även kunde vänta sig, efter *mätningsresonatorns egensvängningsperiod*, som var vida skarpare utpräglad än oscillatorns. De oändligt många komponenter av olika våglängd, av vilka de starkt dämpade primära vågorna kunde anses sammansatta, erforo sålunda olika stora och delvis även olika riktade vridningar av sitt polarisationsplan vid vågornas genomgång genom det aktiva resonatorsystemet. Absorptionen syntes dock i någon mån bero av oscillatorn, i det att, om dennas period bragtes i närmare överensstämmelse med resonatorsystemets egenperiod, medan mottagningsresonatorn förblev oförändrad, absorptionen

ökades. Emedan mottagningsresonatorn sålunda — i överensstämmelse med en av mig redan tidigare av andra skäl uttalad åsikt[1]) — i någon mån reagerade även på andra delar av oscillatorns energispektrum än den, som motsvarade dess egen »huvudsvängning», synes det möjligt, att den nyssnämnda rotationsdispersionen medförde en, om ock ringa skenbar ökning av förhållandet mellan svängningsellipsernas mindre och större axlar.

ZUSAMMENFASSUNG.

Durch die oben beschriebenen Versuche ist eine durch ein isotropes System von spiralförmigen Resonatoren erzeugte Rotationspolarisation der elektromagnetischen Wellen nachgewiesen worden, welche nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ mit den Forderungen der elektromagnetischen Theorie der Photogyration übereinstimmt. In erster Linie haben sich die folgenden Gesetze feststellen lassen:

1:o. Ein aus gleichen linksgewundenen und regellos verschieden gerichteten Resonatoren bestehendes dreidimensionales Gitter dreht die Polarisationsebene der durchgehenden elektromagnetischen Wellen nach links oder nach rechts (für ein der Fortpflanzungsrichtung der Wellen entgegengesetztes Auge), je nach dem die Länge (λ) der Wellen grösser oder kleiner als die den Eigenschwingungen der Resonatoren entsprechende Wellenlänge (λ_0) ist. Ein aus rechtsgewundenen Resonatoren bestehendes System verhält sich in dieser Bzeiehung umgekehrt.

2:o. Wenn λ sich von λ_0 nur wenig unterscheidet oder $=\lambda_0$ ist, so ist die resultierende Schwingung elliptisch polarisiert, und zwar wechselt der von der grossen Axe der Ellipse mit der Schwingungsebene der einfallenden Wellen gebildete Winkel ihr Vorzeichen, wenn λ den Wert λ_0 passiert.

3:o. Das Resonatorensystem besitzt ein ausgeprägtes selektives Absorptionsvermögen, und zwar entspricht dem

[1]) K. F. Lindman, Finska Vet. Societetens Öfversigt, *52*, 1909—1910. Afd. A. N:o 10. p. 91. — Ann. d. Phys. *38*, p. 554; 1912.

Absorptionsmaximum eine Wellenlänge, die — in Übereinstimmung mit der P l a n c k'schen elektromagnetischen Dispersionstheorie des Lichtes — ein wenig, aber auch nur sehr wenig grösser als λ_0 ist. Annähernd kann man also sagen, dass der im vorigen Moment erwähnte Zeichenwechsel der Rotation im Zentrum des »Absorptionsbandes» stattfindet.

4:o. Für Werte von λ, die mit λ_0 nicht nahe übereinstimmen, gehorcht der Drehungswinkel φ dem Gesetz

$$\varphi = \frac{k_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

wo k_0 eine Konstante ist. Falls λ_0^2 gegen λ^2 vernachlässigt werden kann, so ist also φ dem Quadrate der Wellenlänge umgekehrt proportional (optisches Gesetz von B i o t).

5:o. Die Drehung ist der Anzahl der im Wege der Strahlen befindlichen gleichen spiralförmigen Resonatoren oder der Dicke der »aktiven» Schicht direkt proportional (entsprechend einem zweiten von B i o t's optischen Gesetzen).

Indem diese Versuche, bei denen die theoretisch gewonnenen Vorstellungen von der Ursache der Photogyration bei natürlich-aktiven Medien artifiziell realisiert waren, der oben genannten Theorie eine neue Stütze geben, bilden sie zugleich ein direktes elektromagnetisches Analogen zu der betreffenden optischen Erscheinung.

Helsingfors, Physikalisches Institut der Universität, den 31 Aug. 1914.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 4.

Zur Elektrizitäts- und Gravitationstheorie

von

Gunnar Nordström.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich gezeigt, wie man die Gravitationsglechungen und die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes symmetrisch zusammenfassen kann, wenn man die vierdimensionale Raum-Zeitwelt als eine durch eine fünfdimensionale Welterweiterung[2]) gelegte Fläche auffasst. Die zitierte Mitteilung bezog sich wesentlich auf das Feld im leeren Raum und es wurden demnach die rechten Seiten der Gleichungen (I) nicht näher betrachtet. Auch wurde zwischen Feldstärke und Erregung kein Unterschied gemacht, da ja diese beiden Begriffe im leeren Raum zusammenfallen. In der vorliegenden Mitteilung sollen diese Einschränkungen aufgehoben werden, und es soll besonders gezeigt werden, wie die rechten Seiten der Hauptgleichungen (I) geschrieben werden sollen, um der von mir früher entwickelten Gravitationstheorie zu entsprechen.

Im allgemeinen Falle wird das Feld durch zwei Zehnervektoren $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ charakterisiert, die im leeren Raum identisch sind und deren gegenseitiger Zusammenhang in den Punkten der Materie durch gewisse »Zusatzbedingungen» gegeben ist. Die beiden Hauptgleichungssysteme[3]) (I)

[1]) G. Nordström, Phys. Zeitschr. **15**, p. 375, 1914.

[2]) Den Ausdruck Welterweiterung entnehme ich einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. A. Sommerfeld.

[3]) Die 15 Hauptgleichungen sind natürlich nicht alle voneinander un-

und (II) des Feldes lauten, wenn anstatt $^1/_c\,\mathfrak{i}$ in der früheren Mitteilung jetzt $\mathfrak{s}$ eingeführ wird,

$$
(\mathrm{I})\quad \left\{
\begin{aligned}
& & \frac{\partial \mathfrak{f}_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{xu}}{\partial u} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{xw}}{\partial w} &= \mathfrak{s}_x, \\
& \frac{\partial \mathfrak{f}_{yx}}{\partial x} & + \frac{\partial \mathfrak{f}_{yz}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{yu}}{\partial u} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{yw}}{\partial w} &= \mathfrak{s}_y, \\
& \frac{\partial \mathfrak{f}_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{zy}}{\partial y} & + \frac{\partial \mathfrak{f}_{zu}}{\partial u} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{zw}}{\partial w} &= \mathfrak{s}_z, \\
& \frac{\partial \mathfrak{f}_{ux}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{uy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{uz}}{\partial z} & + \frac{\partial \mathfrak{f}_{uw}}{\partial w} &= \mathfrak{s}_u, \\
& \frac{\partial \mathfrak{f}_{wx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{wy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{wz}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{wu}}{\partial u} & & \quad \mathfrak{s}_w;
\end{aligned}
\right.
$$

$$
(\mathrm{II})\quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{\partial \mathfrak{F}_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{zx}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{xy}}{\partial z} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{zu}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{uy}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{yz}}{\partial u} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{xu}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{uz}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{zx}}{\partial u} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{yu}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{ux}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{xy}}{\partial u} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{zw}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{wy}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{yz}}{\partial w} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{xw}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{wz}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{zx}}{\partial w} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{yw}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{wx}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{xy}}{\partial w} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{uw}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{wx}}{\partial u} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{xu}}{\partial w} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{uw}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{wy}}{\partial u} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{yu}}{\partial w} &= 0, \\
\frac{\partial \mathfrak{F}_{uw}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{wz}}{\partial u} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{zu}}{\partial w} &= 0.
\end{aligned}
\right.
$$

---

abhängig. Von den Gleichungen (I) sind 4 voneinander unabhängig, von den Gleichungen (II) sind es 6.

Der Zehnervektor $\mathfrak{F}$ lässt sich aus dem Fünferpotential Φ ableiten, gemäss den 10 Gleichungen:

$$\mathfrak{F}_{mn} = \frac{\partial \Phi_n}{\partial m} - \frac{\partial \Phi_m}{\partial n}. \tag{1}$$

Wir wenden uns zunächst zu den rechten Seiten der Gleichungen (I), also zu den Komponenten des Fünferstroms. In der Gravitationstheorie, der wir uns anschliessen wollen [1]), wird die Massendiente durch den vierdimensionalen, elastisch-materiellen Tensor **T** bestimmt. Der fünfdimensionalen Auffassung gemäss ist dieser Tensor durch Komponenten

$$\mathbf{T}_{wx}, \quad \mathbf{T}_{wy}, \quad \mathbf{T}_{wz}, \quad \mathbf{T}_{wu}, \quad \mathbf{T}_{ww}$$

zu einem fünfdimensionalen Tensor zu erweitern. Durch den erweiterten Tensor **T** und das Fünferpotential Φ ist der Fünferstrom $\mathfrak{s}$ auszudrücken. Es wird sich aber zeigen, dass es zweckmässig ist, anstatt **T** einen neuen fünfdimensionalen Tensor **S** einzuführen, dessen Schubkomponenten mit denen von **T** übereinstimmen, indem

$$\left\{\begin{aligned} \mathbf{S}_{xx} &= \mathbf{T}_{xx} - (\mathbf{T}_{xx} + \mathbf{T}_{yy} + \mathbf{T}_{zz} + \mathbf{T}_{uu} + \mathbf{T}_{ww}) \\ &= -(\mathbf{T}_{yy} + \mathbf{T}_{zz} + \mathbf{T}_{uu} + \mathbf{T}_{ww}) \\ &\text{usw.} \\ \mathbf{S}_{xy} &= \mathbf{T}_{xy} \text{ usw.} \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Wir werden finden, dass wir zu der von mir entwickelten Gravitationstheorie kommen, wenn wir für den Fünferstrom schreiben:

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{s}_x &= -\frac{\mathbf{S}_{xx}\mathfrak{n}_x + \mathbf{S}_{xy}\mathfrak{n}_y + \mathbf{S}_{xz}\mathfrak{n}_z + \mathbf{S}_{xu}\mathfrak{n}_u + \mathbf{S}_{xw}\mathfrak{n}_w}{\Phi_x\mathfrak{n}_x + \Phi_y\mathfrak{n}_y + \Phi_z\mathfrak{n}_z + \Phi_u\mathfrak{n}_u + \Phi_w\mathfrak{n}_w}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mathfrak{s}_w &= -\frac{\mathbf{S}_{wx}\mathfrak{n}_x + \mathbf{S}_{wy}\mathfrak{n}_y + \mathbf{S}_{wz}\mathfrak{n}_z + \mathbf{S}_{wu}\mathfrak{n}_u + \mathbf{S}_{ww}\mathfrak{n}_w}{\Phi_x\mathfrak{n}_x + \Phi_y\mathfrak{n}_y + \Phi_z\mathfrak{n}_z + \Phi_u\mathfrak{n}_u + \Phi_w\mathfrak{n}_w}, \end{aligned}\right. \tag{3}$$

[1]) G. Nordström, Ann. d. Phys. 42, p. 533, 1913.

wo $\mathfrak{n}$ ein noch zu besprechender Fünfervektor ist. Um genau zu der erwähnten Gravitationstheorie zu kommen, haben wir unter $\mathfrak{n}$ einen Vektor zu verstehen, welcher in den Punkten der vierdimensionalen Weltfläche zu dieser Fläche senkrecht steht, und also für die Lage derselben massgebend ist. Weiter haben wir die Weltfläche als eben anzunehmen, und die Ableitungen sämtlicher Feldgrössen in der Richtung von $\mathfrak{n}$ gleich null zu setzen. Um einzusehen, dass diese Annahmen zu dem gewünschten Ziel führen, wählen wir die Richtung von $\mathfrak{n}$ als w-Richtung. Die letzte Gleichung (3) gibt ja dann

$$\text{(3 a)} \qquad \mathfrak{s}_w = -\frac{\mathbf{S}_w}{\Phi_w} = \frac{1}{\Phi_w}(\mathbf{T}_{xx} + \mathbf{T}_{yy} + \mathbf{T}_{zz} + \mathbf{T}_{uu}),$$

und es ist also $-\mathfrak{s}_w$ gleich der Ruhdichte $g.\nu$ der gravitierende Masse [1]). Die Gleichungen (I) und (II) geben nun, wenn $\mathfrak{F}_{wx} = \mathfrak{f}_{wx}$ usw. gesetzt wird, unmittelbar die Grundgleichungen meiner Gravitationstheorie.

Wir haben gesehen, dass die Komponente von $\mathfrak{s}$ senkrecht zur Weltfläche die gravitierende Masse angibt. Bei beliebiger Wahl des Bezugssystemes hat man

$$\text{(4)} \qquad g.\nu = -\frac{1}{\sqrt{\mathfrak{n}^2}}(\mathfrak{n}_x \mathfrak{s}_x + \mathfrak{n}_y \mathfrak{s}_y + \mathfrak{n}_z \mathfrak{s}_z + \mathfrak{n}_u \mathfrak{s}_u + \mathfrak{n}_w \mathfrak{s}_w),$$

wo

$$\text{(5)} \qquad \mathfrak{n}^2 = \mathfrak{n}_x{}^2 + \mathfrak{n}_y{}^2 + \mathfrak{n}_z{}^2 + \mathfrak{n}_u{}^2 + \mathfrak{n}_w{}^2.$$

Der übrige — also in der Weltfläche liegende— Teil des Vektors $\mathfrak{s}$ gibt den elektrischen Viererstrom an. Für seine Komponenten gelten die Ausdrücke

$$\text{(6)} \qquad \mathfrak{s}_x{}^e = \mathfrak{s}_x - \frac{\mathfrak{n}_x}{\mathfrak{n}^2}(\mathfrak{n}_x \mathfrak{s}_x + \mathfrak{n}_y \mathfrak{s}_y + \mathfrak{n}_z \mathfrak{s}_z + \mathfrak{n}_u \mathfrak{s}_u + \mathfrak{n}_w \mathfrak{s}_w)$$

usw.

Wenn wir L e i t u n g s s t r ö m e a u s s c h l i e s s e n, gibt der absolute Betrag des Vektors $\mathfrak{s}^e$ mit $-i$ multipliziert die Ruhdichte ϱ_0 der Elektrizität,

---

[1]) G. Nordström, Ann. d. Phys. **42**, p. 537, 1913.

(7) $$\varrho_0 = - i \sqrt{\mathfrak{s}_x^{e2} + \mathfrak{s}_y^{e2} + \mathfrak{s}_z^{e2} + \mathfrak{s}_u^{e2} + \mathfrak{s}_w^{e2}}.$$

Weiter bestimmt $\mathfrak{s}^e$ den Bewegungsvektor (die Vierergeschwindigkeit) $\mathfrak{V}$ nach den Gleichungen

(8) $$\frac{1}{c}\mathfrak{V}_x = \frac{\mathfrak{s}_x^e}{\varrho^0}, \dots\dots\dots \frac{1}{c}\mathfrak{V}_w = \frac{\mathfrak{s}_w^e}{\varrho_0}.$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Wenn man als w-Richtung die Normalrichtung der Weltfläche wählt, erhält man speziell

$$\mathfrak{s}_w^e = 0, \ \mathfrak{V}_w = 0,$$

(7 a) $$\varrho_0 = - \frac{i}{\Phi_w} \sqrt{\mathbf{S}_{xw}^2 + \mathbf{S}_{yw}^2 + \mathbf{S}_{zw}^2 + \mathbf{S}_{uw}^2},$$

(8 a) $$\mathfrak{s}_x^e = \frac{1}{c}\mathfrak{V}_x \varrho_0 = - \frac{\mathbf{S}_{xw}}{\Phi_w}$$

usw.

Wir wollen nun zur Behandlung der Fragen übergehen, die mit der Verschiedenheit der beiden Zehnervektoren $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ zusammenhängen. Zuerst haben wir aber einige algebraische Vektoroperationen zu erwähnen.

Aus einem Fünfervektor ($\mathfrak{A}$) und einem Zehnervektor ($\mathfrak{B}$) kann man durch Multiplikation sowohl einen Fünfervektor wie einen Zehnervektor bilden. Der Fünfervektor hat die x-Komponente

(9) $$\mathfrak{C}_x = \mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_{xy} + \mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_{xz} + \mathfrak{A}_u \mathfrak{B}_{xu} + \mathfrak{A}_w \mathfrak{B}_{xw}.$$

Für die übrigen Komponenten gelten natürlich entsprechende Ausdrücke. Der Vektor $\mathfrak{C}$ ist normal zu $\mathfrak{A}$.

Der aus $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ gebildete Zehnervektor hat die xy-Komponente.

(10) $$\mathfrak{D}_{xy} = \mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_{uw} + \mathfrak{A}_u \mathfrak{B}_{wz} + \mathfrak{A}_w \mathfrak{B}_{zu};$$

die übrigen Komponenten erhält man durch Vertauschen der Indizes. Bei der Bildung z. B. der yu-Komponente

$$\mathfrak{D}_{yu} = \mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_{wz} + \mathfrak{A}_w \mathfrak{B}_{zx} + \mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_{xw}$$

hat man zu bemerken, dass die Reihenfolge *yuxwz* (sowie *yuwzx* und *yuzxw*) aus der Reihenfolge *xyzuw* durch eine gerade Anzahl Permutationen der Elemente entsteht. Der durch die Operation (10) gebildete Zehnervektor ist mit dem ursprünglichen nicht gleichartig, sondern von demselben in ähnlicher Weise unterschieden, wie in der dreidimensionalen Vektoranalysis ein achsialer Vektor von einem polarem.

Aus zwei Fünfervektoren kann man durch Multiplikation einen Zehnervektor und einen Skalar bilden. Der Zehnervektor hat die Komponenten

$$\mathfrak{P}_x \mathfrak{Q}_y - \mathfrak{P}_y \mathfrak{Q}_x \text{ usw.}; \tag{11}$$

der Skalar ist

$$\mathfrak{P}_x \mathfrak{Q}_x + \mathfrak{P}_y \mathfrak{Q}_y + \mathfrak{P}_z \mathfrak{Q}_z + \mathfrak{P}_u \mathfrak{Q}_u + \mathfrak{P}_w \mathfrak{Q}_w. \tag{12}$$

Wenn man die Operation (9) mit den Vektoren $-\frac{1}{\sqrt{\mathfrak{n}^2}}\mathfrak{n}$ und $\mathfrak{f}$ (oder $\mathfrak{F}$) vornimmt, erhält man einen Fünfervektor, welcher in der Weltfläche liegt und sich nur auf das Gravitationsfeld bezieht. Dieser Gravitationsvektor hat die x-Komponente

$$-\frac{1}{\sqrt{\mathfrak{n}^2}}(\mathfrak{n}_y \mathfrak{f}_{xy} + \mathfrak{n}_z \mathfrak{f}_{xz} + \mathfrak{n}_u \mathfrak{f}_{xu} + \mathfrak{n}_w \mathfrak{f}_{xw}); \tag{13}$$

wählt man die Richtung von $\mathfrak{n}$ zur w-Richtung, wird der Ausdruck gleich $\mathfrak{f}_{wx}$.

Durch zweimalige Wiederholung der Operation (10) mit den Vektoren $\frac{1}{\sqrt{\mathfrak{n}^2}}\mathfrak{n}$ und $\mathfrak{f}$ erhält man einen Zehnervektor, der sich nur auf das elektromagnetische Feld bezieht, und dessen Komponenten in Ebenen, welche die $\mathfrak{n}$-Richtung enthalten, null sind.

Wenn wir das Feld in materiellen Körpern betrachten,

haben wir, wie gesagt, zwischen den beiden Zehnervektoren $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ zu unterscheiden. Wie sind nun die Zusatzbedingungen, die den Zusammenhang zwischen $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ ausdrücken, zu formulieren? Diese Formulierung soll natürlich eine Erweiterung der betreffenden Gleichungen sein, die Minkowski für das elektromagnetische Feld gegeben hat[1]). Es ist aber durch verschiedene Annahmen möglich dies zu erzielen.

Da es, wie oben gezeigt, möglich ist, das elektromagnetische Feld und das Gravitationsfeld voneinander zu trennen, kann man die Zusatzbedingungen für diesen beiden Teile des Gesamtfeldes unabhängig von einander feststellen. Man kann z. B. für das Gravitationsfeld 5 Gleichungen folgender Form annehmen (von welchen doch nur vier voneinander unabhängig sind):

$$(14) \qquad \begin{aligned} &\mathfrak{n}_y \mathfrak{f}_{xy} + \mathfrak{n}_z \mathfrak{f}_{xz} + \mathfrak{n}_u \mathfrak{f}_{xu} + \mathfrak{n}_w \mathfrak{f}_{xw} = \\ &= \alpha (\mathfrak{n}_y \mathfrak{F}_{xy} + \mathfrak{n}_z \mathfrak{F}_{xz} + \mathfrak{n}_u \mathfrak{F}_{xu} + \mathfrak{n}_w \mathfrak{F}_{xw}). \end{aligned}$$

α ist hierbei eine der Dielektrizitätskonstante und der magnetischen Permeabilität analoge Grösse, die für den leeren Raum den Wert 1 hat. Am einfachsten nimmt man α auch in den materiellen Körpern gleich eins an. Wenn man die Bedingungen (14) für das Gravitationsfeld annimmt, ist es nicht ganz einfach die Minkowskischen Zusatzbedingungen für das elektromagnetische Feld durch fünfdimensionale Gleichungen auszudrücken, und wir wollen es hier nicht tun.

Man kann aber anstatt (14) andere Bedingungen annehmen, zu deren Formulierung man die Operationen (9) und (10) auf die Vektoren $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ vorzunehmen hat. Die Bedingungen bilden zwei Systeme, das eine aus fünf, das andere aus zehn Gleichungen bestehend. Wir schreiben wegen Raumersparnis für jedes System nur zwei Gleichungen auf:

---

[1]) H. Minkowski, Gött. Nachr. 1908, p. 85 und 86 Gleichungen $\{C\}$ und $\{D\}$.

$$
(15)\begin{cases}
\mathfrak{B}_y \mathfrak{f}_{xy} + \mathfrak{B}_z \mathfrak{f}_{xz} + \mathfrak{B}_u \mathfrak{f}_{xu} + \mathfrak{B}_w \mathfrak{f}_{xw} = \\
\varepsilon (\mathfrak{B}_y \mathfrak{F}_{xy} + \mathfrak{B}_z \mathfrak{F}_{xz} + \mathfrak{B}_u \mathfrak{F}_{xu} + \mathfrak{B}_w \mathfrak{F}_{xw}), \\
\dotfill \\
\dotfill \\
\dotfill \\
\mathfrak{B}_x \mathfrak{f}_{wx} + \mathfrak{B}_y \mathfrak{f}_{wy} + \mathfrak{B}_z \mathfrak{f}_{wz} + \mathfrak{B}_u \mathfrak{f}_{wu} = \\
\varepsilon (\mathfrak{B}_x \mathfrak{F}_{wx} + \mathfrak{B}_y \mathfrak{F}_{wy} + \mathfrak{B}_z \mathfrak{F}_{wz} + \mathfrak{B}_u \mathfrak{F}_{wu}),
\end{cases}
$$

$$
(16)\begin{cases}
\mathfrak{B}_z \mathfrak{F}_{uw} + \mathfrak{B}_u \mathfrak{F}_{wz} + \mathfrak{B}_w \mathfrak{F}_{zu} = \mu (\mathfrak{B}_z \mathfrak{f}_{uw} + \mathfrak{B}_u \mathfrak{f}_{wz} + \mathfrak{B}_w \mathfrak{f}_{zu}), \\
\mathfrak{B}_y \mathfrak{F}_{zu} + \mathfrak{B}_z \mathfrak{F}_{uy} + \mathfrak{B}_u \mathfrak{F}_{yz} = \mu (\mathfrak{B}_y \mathfrak{f}_{zu} + \mathfrak{B}_z \mathfrak{f}_{uy} + \mathfrak{B}_u \mathfrak{f}_{yz}).
\end{cases}
$$

Nach diesen Gleichungen würden die Zusatzbedingungen für das elektromagnetische Feld und das Gravitationsfeld — im Gegensatz zu dem Verhältnis nach den Gleichungen (14) — nicht voneinander unabhängig sein. Die Dielektrizitätskonstante ε und die magnetische Permeabilitet μ würden auch auf das Gravitationsfeld wirken; jedoch würde ε nur bei bewegten Körpern und nichtstationären Feldern eine Rolle spielen.

Es ist zu zeigen, dass die Gleichungen (15), (16) die Minkowskischen Zusatzbedingungen in sich schliessen, und das geschicht leicht, indem man die Normalrichtung der Weltfläche zu w-Richtung wählt, so dass $\mathfrak{B}_w = 0$ wird. Noch ist zu zeigen, dass die 15 Gleichungen (15), (16) keinen inneren Widerspruch enthalten. Zu diesem Zweck spezialisiert man das Bezugssystem noch weiter, so dass $\mathfrak{B}_x = \mathfrak{B}_y = \mathfrak{B}_z = 0$ (man transformiert auf Ruhe). Dann verknüpfen die Gleichungen jede Komponente von $\mathfrak{f}$ mit der entsprechenden von $\mathfrak{F}$, und es kann kein innerer Widerspruch vorhanden sein, da jede Komponente nur einmal vorkommt.

Wie hervorgehoben, kann man für das Gravitationsfeld verschiedene Zusatzbedingungen annehmen. Es fragt sich aber, ob die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalenzsatzes von diesen Bedingungen abhängig ist. Wir wollen zeigen, dass dieser Satz ganz allgemein gilt, wie man die Zusatzbedingungen auch wählt.

In dem wir die Normalrichtung der Weltfläche zu w-Richtung wählen, können wir ja

$$\mathfrak{f}_{wx}=\mathfrak{f}_x \text{ usw.}, \quad \mathfrak{F}_{wx}=\mathfrak{F}_x \text{ usw.}$$

schreiben, und es sind $\mathfrak{f}_x, \ldots \mathfrak{f}_u$, $\mathfrak{F}_x, \ldots \mathfrak{F}_u$ die Komponenten zweier Vierervektoren in der Weltfläche. Alle Ableitungen nach w sind gleich null angenommen, und wir betrachten die Verhältnisse nur im vierdimensionalen. Die Gravitationsgleichungen lauten, wenn wir anstatt Φ_w einfach Φ schreiben,

$$\frac{\partial \mathfrak{f}_x}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{f}_y}{\partial y}+\frac{\partial \mathfrak{f}_z}{\partial z}+\frac{\partial \mathfrak{f}_u}{\partial u}=-g(\Phi)\cdot \nu, \tag{17}$$

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial \mathfrak{f}_y}{\partial x}=\frac{\partial \mathfrak{f}_x}{\partial y}, \quad \frac{\partial \mathfrak{f}_z}{\partial y}=\frac{\partial \mathfrak{f}_y}{\partial z}, \quad \frac{\partial \mathfrak{f}_x}{\partial z}=\frac{\partial \mathfrak{f}_z}{\partial x}, \\ &\frac{\partial \mathfrak{f}_u}{\partial x}=\frac{\partial \mathfrak{f}_x}{\partial u}, \quad \frac{\partial \mathfrak{f}_u}{\partial y}=\frac{\partial \mathfrak{f}_y}{\partial u}, \quad \frac{\partial \mathfrak{f}_u}{\partial z}=\frac{\partial \mathfrak{f}_z}{\partial u}. \end{aligned}\right. \tag{18}$$

Der Vektor $\mathfrak{F}$ leitet sich aus dem skalaren Gravitationspotential Φ ab;

$$\mathfrak{F}_x=-\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad \mathfrak{F}_y=-\frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad \mathfrak{F}_z=-\frac{\partial \Phi}{\partial z}, \quad \mathfrak{F}_u=-\frac{\partial \Phi}{\partial u}. \tag{19}$$

Das Gravitationspotential Φ ist das retardierte Potential der *freien* gravitierenden Masse, deren Dichte φ durch die Gleichung

$$\frac{\partial \mathfrak{F}_x}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{F}_y}{\partial y}+\frac{\partial \mathfrak{F}_z}{\partial z}+\frac{\partial \mathfrak{F}_u}{\partial u}=-\varphi \tag{20}$$

gegeben ist. Man hat also

$$\Phi=-\frac{1}{4\pi}\int\frac{dv}{r}\varphi_{\left(t-\frac{r}{c}\right)}+\Phi_a, \tag{21}$$

wo Φ_a den Wert von Φ im Unendlichen bedeutet.

Die ponderomotorische Kraft $\mathfrak{K}$, die das Gravitationsfeld ausübt, wird durch einen Tensor **G** ausgedrückt:

$$(22) \qquad \mathfrak{K}_x = -\left\{\frac{\partial \mathbf{G}_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{G}_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{G}_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial \mathbf{G}_{xu}}{\partial u}\right\} \text{ usw.}$$

Für die Diagonalkomponenten des Tensors gelten Ausdrücke [1])

$$(23) \qquad \mathbf{G}_{xx} = \frac{1}{2}\left\{\mathfrak{f}_x \mathfrak{F}_x - \mathfrak{f}_y \mathfrak{F}_y - \mathfrak{f}_z \mathfrak{F}_z - \mathfrak{f}_{\bar{u}} \mathfrak{F}_u\right\} \text{ usw.}$$

Die Ausdrücke für die Schubkomponenten haben für das folgende keine Bedeutung.

Wie in Ann. d. Phys. 42, p. 535 betrachten wir ein »vollständiges, stationäres System» und wählen das Bezugssystem so, dass das Gravitationsfeld statisch ist. Weil dann $\frac{\partial \Phi}{\partial u} = 0$, hat man für die Diagonalsumme des Gravitationstensors den Ausdruck

$$\mathfrak{f}_x \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \mathfrak{f}_y \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \mathfrak{f}_z \frac{\partial \Phi}{\partial z},$$

und wenn wir genau so wie in Ann. d. Phys. 42, p. 536 verfahren, erhalten wir nach dem Laueschen Satz

$$\int \left\{-D + \mathfrak{f}_x \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \mathfrak{f}_y \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \mathfrak{f}_z \frac{\partial \Phi}{\partial z}\right\} dv =$$

$$= \int \left\{\mathbf{T}_{uu} + \mathbf{G}_{uu} + \mathbf{L}_{uu}\right\} dv = -E_0.$$

---

[1]) Im kombinierten elektromagnetischen und Gravitationsfelde hat man für den kombinierten fünfdimensionalen Feldtensor

$$\mathbf{G}_{xx} = \frac{1}{2}\left\{\mathfrak{f}_{xy}\mathfrak{F}_{xy} + \mathfrak{f}_{xz}\mathfrak{F}_{xz} + \mathfrak{f}_{xu}\mathfrak{F}_{xu} + \mathfrak{f}_{xw}\mathfrak{F}_{xw} - \mathfrak{f}_{yz}\mathfrak{F}_{yz} - \mathfrak{f}_{yu}\mathfrak{F}_{yu} - \mathfrak{f}_{zu}\mathfrak{F}_{zu} - \right.$$

$$\left. - \mathfrak{f}_{yw}\mathfrak{F}_{yw} - \mathfrak{f}_{zw}\mathfrak{F}_{zw} - \mathfrak{f}_{uw}\mathfrak{F}_{uw}\right\} \text{ usw.}$$

$-D$ ist die Diagonalsumme $\mathsf{T}_{xx}+\mathsf{T}_{yy}+\mathsf{T}_{zz}+\mathsf{T}_{uu}$ des elastisch-materiellen Tensors T, E_0 die Ruhenergie des Systems.

Weil in unserem Falle $\frac{\partial \mathfrak{f}_u}{\partial u}=0$, haben wir

$$\frac{\partial}{\partial x}\Phi\mathfrak{f}_x+\frac{\partial}{\partial y}\Phi\mathfrak{f}_y+\frac{\partial}{\partial z}\Phi\mathfrak{f}_z=$$

$$=-\Phi\cdot g(\Phi)\cdot\nu+\mathfrak{f}_x\frac{\partial\Phi}{\partial x}+\mathfrak{f}_y\frac{\partial\Phi}{\partial y}+\mathfrak{f}_z\frac{\partial\Phi}{\partial z},$$

und erhalten durch Integration über den ganzen xyz-Raum und Anwendung des Gaussschen Satzes

$$\int\left\{\mathfrak{f}_x\frac{\partial\Phi}{\partial x}+\mathfrak{f}_y\frac{\partial\Phi}{\partial y}+\mathfrak{f}_z\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right\}dv=\int(\Phi-\Phi_a)g(\Phi)\nu dv.$$

Unsere Gleichungen geben nun für die träge Masse $m=\frac{1}{c^2}E_0$ des Systems den ehemaligen Ausdruck

$$m=\frac{1}{c^2}\int\{D-(\Phi-\Phi_a)g(\Phi)\nu\}\,dv. \tag{24}$$

Hieraus beweist man genau wie in Ann. d. Phys. 42, p. 536 u. 537, dass eine Beziehung

$$g(\Phi_a)m=\int g(\Phi)\nu dv \tag{25}$$

besteht, wenn ν und $g(\Phi)$ durch die Gleichungen

$$\nu=\frac{1}{c^2}D,\quad g(\Phi)=\frac{c^2}{\Phi} \tag{26}$$

definiert werden, was ja nach Gleichung (3 a) in Übereinstimmung mit unseren Ansätzen steht.

Die Gleichung (25) drückt den Einsteinschen Äqui-

valenzsatz aus, unter der Voraussetzung jedoch, dass die gravitierende Masse

$$M_g = \int g(\Phi) \nu dv$$

für die Gravitationswirkungen massgebend ist, die das System ausübt und erfährt. Dass diese Voraussetzung in unserem jetzigen Falle erfüllt ist, fordert einige Erläuterung. Im leeren Raume sind ja $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ einander gleich. Für die absolute Grösse des Feldvektors in entfernten Punkten findet man einen Ausdruck, wenn man den aus (17) folgenden Integralsatz

$$\int \mathfrak{f}_n df = -\int g(\Phi) \nu dv$$

auf eine Kugel anwendet, in deren Mitte das System sich befindet und deren Oberfläche durch den betrachteten entfernten Punkt geht. Weil der Feldvektor in den Punkten der Kugelfläche radial steht, lautet der Ausdruck:

$$|\mathfrak{f}| = |\mathfrak{F}| = \frac{1}{4\pi r^2} \int g(\Phi) \nu dv.$$

In grossen Entfernungen ist, wie man sieht, das von dem System verursachte Gravitationsfeld nur von der gravitierenden Masse des Systems abhängig. Dass auch die gesamte ponderomotorische Kraft, die ein äusseres, homogenes Feld auf das System ausübt, nur von M abhängt, folgt daraus, dass man — weil das Feld statisch ist — die Kraft durch fiktive Spannungen in einer das System einschliessenden und von demselben sehr weitliegenden Fläche darstellen kann. Eine eventuell auf das System wirkende Drehkraft wird dagegen nicht durch M_g bestimmt.

Nach dem jetzt dargelegten, folgt aus Gleichung (25) dass der Einsteinsche Äquivalenzsatz in der entwickelten Theorie gültig ist, ganz unabhängig davon, welcher Zusammenhang zwischen den beiden Vektoren $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ besteht. Durch verschiedene Wahl der Zusatzbedingungen erhällt

man verschiedene Modifikationen der Gravitationstheorie. Wenn die beiden Vektoren des Gravitationsfeldes einander nicht gleich sind, sind die Gravitationswirkungen gewissermassen vom Zwischenmedium abhängig. Mit der Frage, inwieweit sich diese Verhältnisse experimentell untersuchen lassen, wollen wir uns hier nicht beschäftigen; die Absicht war nur auf die möglichen Modifikationen der Theorie hinzuweisen.

Im Vorstehenden, wie in meinen anderen Mitteilungen auf dem Gebiete der Gravitation, wurde auf diejenigen Fragen gar nicht eingegangen, die mit dem inneren Aufbau der Materie zusammenhängen. In anderer Weise verfährt Herr G. Mie, indem er seine Gravitationstheorie in engstem Zusammenhang mit seiner Theorie der Materie entwickelt [1]). Ich will aber nun auch die Gelegenheit benutzen, um zu bemerken, dass die Ausdrücke (3) für die Komponenten des Fünfervektors $\mathfrak{s}$ für die Aufstellung einer Theorie der Materie Anhaltspunkte geben können. Diese Ausdrücke geben durch Multiplikation mit dem Nenner rechts fünf Gleichungen

$$(27)\quad \left\{\begin{aligned} &(\mathfrak{s}_x \Phi_x + \mathbf{S}_{xx})\mathfrak{n}_x + (\mathfrak{s}_x \Phi_y + \mathbf{S}_{xy})\mathfrak{n}_y + (\mathfrak{s}_x \Phi_z + \mathbf{S}_{xz})\mathfrak{n}_z + \\ &\qquad + (\mathfrak{s}_x \Phi_u + \mathbf{S}_{xu})\mathfrak{n}_u + (\mathfrak{s}_x \Phi_w + \mathbf{S}_{xw})\mathfrak{n}_w = 0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &(\mathfrak{s}_w \Phi_x + \mathbf{S}_{wx})\mathfrak{n}_x + (\mathfrak{s}_w \Phi_y + \mathbf{S}_{wy})\mathfrak{n}_y + (\mathfrak{s}_w \Phi_z + \mathbf{S}_{wz})\mathfrak{n}_z + \\ &\qquad + (\mathfrak{s}_w \Phi_u + \mathbf{S}_{wu})\mathfrak{n}_u + (\mathfrak{s}_w \Phi_w + \mathbf{S}_{ww})\mathfrak{n}_w = 0. \end{aligned}\right.$$

Es ist für eine Theorie der Materie naheliegend, einen Ansatz zu machen, der die Komponenten von $\mathbf{S}$ durch die Komponenten der Fünfervektoren $\mathfrak{s}$ und Φ ausdrückt. Dabei ist der Umstand zu berücksichtigen, dass die Determinante der Klammerausdrücke in (27) null sein muss, weil ja sämmtliche Komponenten von $\mathfrak{n}$ nicht null sein können. Der einfachste Ansatz würde lauten:

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **37**, p. 511, 1912; **39**, p. 1, 1912; **40**, p. 1, 1913.

$$(28)\quad \begin{cases} \mathsf{S}_{xx} = -\mathfrak{s}_x \Phi_x \text{ usw.,} \\ \mathsf{S}_{xy} = -\frac{1}{2}(\mathfrak{s}_x \Phi_y + \mathfrak{s}_y \Phi_x) \text{ usw.}^{1)} \end{cases}$$

Wenn die Komponenten der beiden Fünfervektoren $\mathfrak{s}$ und Φ miteinander proportional sind

$$(28\,a)\quad \frac{\mathfrak{s}_x}{\Phi_x} = \frac{\mathfrak{s}_y}{\Phi_y} = \frac{\mathfrak{s}_z}{\Phi_z} = \frac{\mathfrak{s}_u}{\Phi_u} = \frac{\mathfrak{s}_w}{\Phi_w},$$

befriedigen die Ausdrücke (28) identisch das Gleichungssystem (27). Wenn wir den Ansatz (28) machen, müssen wir auch die erwähnte Proportionalität annehmen, denn sonst würde aus (27) folgen, dass sowohl $\mathfrak{s}$ wie Φ auf $\mathfrak{n}$ senkrecht stehen, was der Wirklichkeit nicht entspricht.

Es mag hier mit diesen Andeutungen über die Möglichkeit einer Theorie der Materie genügen. Ich beabsichtige zu der Frage in einer künftigen Mitteilung zurückzukommen.

Auch in anderen Richtungen bietet die Betrachtungsweise im Fünfdimensionalen Ausblicke über neue Möglichkeiten. Wir haben angenommen, dass die vierdimensionale Weltfläche eben ist, und dass die Ableitungen sämtlicher Grössen in der Richtung senkrecht zu dieser Fläche null sind. Man könnte sich aber denken, diese Annahmen wären in der Wirklichkeit nur angenähert erfüllt. Bei einer Veränderung der Theorie in solcher Richtung hat man wohl vor allem die Forderung zu berücksichtigen, dass die Bedingung der Kausalität in der Weltfläche erfüllt bleibt. Jedenfalls sind mehrfache Modifikationen der Gravitationstheorie denkbar, für welche alle aber unsere fünfdimensionale Gleichungen gelten.

Noch eine mögliche Modifikation anderer Art will ich erwähnen. Von den Komponenten des Fünferpotentials ist

[1]) Die Übereinstimmung des Ansatzes mit der Mieschen Theorie ist bemerkenswert, obwohl die beiden Theorien auch manche Verschiedenheiten aufweisen.

in allen praktisch vorkommenden Fällen die Komponente senkrecht zur Weltfläche den übrigen weit überwiegend, und wenn man in den Ausdrücken (3) Φ anstatt n schreibt, verändern sich die Werte dieser Ausdrücke ausserordentlich wenig. Man könnte also, anstatt (3), als Ausdrücke für die Komponenten des Fünferstroms

$$\mathfrak{s}_x = -\frac{\mathbf{S}_{xx}\Phi_x + \mathbf{S}_{xy}\Phi_y + \mathbf{S}_{xz}\Phi_z' + \mathbf{S}_{xu}\Phi_u + \mathbf{S}_{xw}\Phi_w}{\Phi_x^2 + \Phi_y^2 + \Phi_z^2 + \Phi_u^2 + \Phi_w^2}$$

usw. annehmen und so eine etwas veränderte Gravitationstheorie erhalten,

Mit dem Vorstehenden hoffe ich gezeigt zu haben, dass die fünfdimensionale Betrachtungsweise, obwohl ihr zunächst nur eine formale Bedeutung zukommt, doch auch für die Weiterentwickelung der Gravitationstheorie Anhaltspunkte geben kann, die sonst wohl nicht ganz leicht zu finden wären.

Helsingfors, September 1914.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 5.

Undersökning av intensitetsförhållandena hos de vid elektrisk sönderdelning av H_β, H_γ och H_δ uppkommande komponenterna

av

Harald Lunelund.

§ 1. *Inledning.* Det elektriska fältets inverkan på spektrallinjer är ett problem, som sysselsatt vetenskapsmännen allt sedan Faraday år 1845 påvisade en vridning av polarisationsplanet hos ljus, som genomgår isotropa kroppar i ett magnetfält. Speciellt sedan P. Zeeman år 1896 upptäckt, att en spektrallinje genom ett magnetiskt fält sönderdelas i komponenter, låg det nära till hands att söka efter det analoga elektriska fenomenet. W. Voigt, som inlagt stora förtjänster om utvecklandet av Zeeman-effektens teori, uppställde redan år 1901[1]), utgående från vissa förutsättningar, formler för den elektriska sönderdelningen av spektrallinjer. Dock räckte det ända till november

[1]) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901.

år 1913, innan J. Stark[1]), stödjande sig på sina undersökningar av kanalstrålar, lyckades påvisa, att en elektrisk uppdelning av spektrallinjer i komponenter verkligen äger rum. Trots den korta tidrymd, som sedan dess förflutit, har ifrågavarande fenomen blivit rätt noggrant studerat hos en del gaser. Speciellt är detta fallet med vätgasspektrum. Dock ha även spektrallinjer av helium och litium samt bandlinjer av väte och kväve i ett elektriskt fält undersökts av J. Stark och hans medarbetare.

På samma sätt som vid Zeeman-effekten skiljer man vid det av J. Stark upptäckta fenomenet mellan *transversal-* och *longitudinaleffekt.* Vid transversaleffekten ske observationerna vinkelrätt mot de elektriska kraftlinjerna, vid longitudinaleffekten parallellt med dem. Emedan transversaleffekten är lättare att studera, faller såväl vid magnetisk som vid elektrisk sönderdelning största delen av undersökningarna inom dess område.

Det kan självfallet ej komma ifråga att i denna uppsats redogöra för alla de resultat, som redan vunnits vid studiet av Starks fenomen. Här må blott framhållas, att detsamma synes vara mer komplicerat än Zeeman-effekten. Redan antalet komponenter (28 hos H_δ) är större, och även i flere andra avseenden avviker Stark-effekten ej obetydligt från den mer regelbundna sönderdelningen i ett magnetiskt fält. Att den elektriska effekten härigenom blott vinner ökat intresse är självfallet. Ty ett kemiskt elements säregna elektriska atomstruktur framträder i sönderdelningen av dess spektrallinjer, och man kan måhända hoppas, att professor Stark's nya effekt verksamt skall bidraga till utforskandet av den relativa anordningen och rörelsen hos delarna i en kemisk atom.

Vad speciellt linjernas *intensitetsförhållanden* vidkommer, har Stark[2]) observerat, att förhållandet mellan de yttre komponenternas intensiteter hos några linjer visar en märkvärdig *föränderlighet med den elektriska fältstyrkan.* Denna

---

[1]) J. Stark, Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. 20. Nov. 1913; Ann. d. Phys. *43.* p. 965. 1914.

[2]) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. *43.* p. 999. 1914.

dissymmetri försvinner i starkare fält ($>$ 10000 volt $\times$ cm^{-1}), men i stället uppträder hos vätekanalstrålarna i rent väte en annan anmärkningsvärd *intensitetsdissymmetri*[1]). Om vätekanalstrålarna hava samma riktning som den elektriska fältstyrkan (Gleichschaltung), äro enligt J. Stark[1] de parallellt med och vinkelrätt mot fältet svängande komponenterna med större våglängd intensivare än motsvarande komponenter med mindre våglängd. Gå kanalstrålarna mot fältet (Gegenschaltung), är enligt undersökningar av J. Stark och H. Kirschbaum[2]) samt H. Wilsar[3]) intensiteten hos de mot violett förskjutna komponenterna störst. De ovannämnda forskarne fastställa blott, att en svärtnings- och sålunda även en intensitetsdifferens förefinnes mellan de komponenter, som ha större och mindre våglängd än den ursprungliga linjen; *sifferuppgifter* om differensens storlek lämnas ej i någon av undersökningarna.

På grund av den teoretiska betydelse, ovannämnda intensitetsdissymmetri synes komma att äga, är det önksvärt, att densamma närmare studeras för ett antal serielinjer. Detta gäller såväl de parallellt med fältet svängande komponenterna (p-komponenterna) som de vinkelrätt mot kraftlinjerna svängande komponenterna (s-komponenterna). Vidare gäller det att undersöka, om nämnda intensitetsförhållande är beroende av *kanalstrålarnas hastighet*. Dessa frågor röra sönderdelningen i svaga elektriska fält (Grobzerlegung). Sedan J. Stark[4]) och H. Kirschbaum lyckats i mycket starka fält konstatera en sönderdelning av H-serielinjerna i ett stort antal komponeneter (Feinzerlegung), får frågan om sambandet mellan intensitetsförhållandet och komponenternas ordningsnummer ökad betydelse för tillordnandet av p- och s-komponenterna vid teoretiska spekulationer över elektronernas lägen i atomerna.

---

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. *43*. p. 972. 1914.

[2]) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 43. p. 1006. 1914.

[3]) H. Wilsar, Gött. Nachr. 1914.

[4]) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome p. 53, S. Hirzel. 1914.

§ 2. *Försöksanordning.* Vid undersökningarna betjänade jag mig av följande försöksanordning.

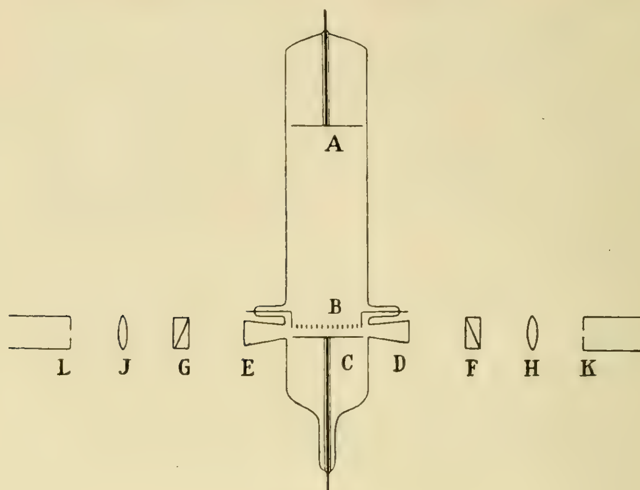


Fig. 1.

AC är ett spektralrör av en form som enligt J. Stark är den ändamålsenligaste, *A* är anoden, *B* katoden och *C* en hjälpelektrod. Rörets hela längd var 20—25 cm, diametern c:a 5 cm, elektrodavståndet *AB* 10—15 cm. Elektroderna *A* och *C* utgjordes av 2—3 mm tjocka aluminiumskivor, katoden *B* likaledes av en 2 mm tjock aluminiumskiva, genomborrad av ett stort antal tätt invid varandra liggande hål av 1 mm genomskärning. Avståndet *BC* utgjorde 1,2—2,1 mm.

Mellan *A* och *B* alstras med tillhjälp av en högspänningskälla en glimström, och man väljer ett sådant gastryck, att katodfallet utgör 2500—10000 volt. Hjälpelektroden *C* och katoden *B* förenas genom ett stort motstånd med ett högspänningsbatteri (likström). Härvid erbjuda sig två möjligheter. Man kan antingen låta kanalstrålarna gå i kraftlinjernas riktning (Gleichschaltung) eller emot fältet (Gegenschaltung). Vilketdera alternativet som är att föredraga vid en undersökning av komponenternas intensitetsförhållanden framgår av diskussionen på sid. 6.

Vid ovannämnda gastryck bildas ej någon glimström i spänningsfältet, utan där uppstår blott en osjälvständig ström, som upphör, då glimströmmen mellan B och C avbrytes [1]).

Den genom kanalstrålarna i spänningsfältet bakom katoden alstrade ljusemissionen studerades vinkelrätt emot strålarnas och fältets riktning *(transversaleffekt)*. På grund av fina metallpartiklar, som avsöndras från elektroderna, betäckes rörets inre vägg snart av ett ljusabsorberande metallskikt. Iakttagelserna gjordes därför genom de båda sidorören D och E, vilkas ändar voro försedda med glasskivor, fästade med lack.

De fotografiska expositionerna av vätekanalstrålarna gjordes samtidigt med en mycket ljusstark prismaspektrograf och en något ljussvagare plangitterspektrograf. Prismaspektrografens dispersion utgjorde för λ 4100 $Å$ ungefär 1 : 16 mm : $Å$ för ett kameraobjektiv av 30 cm brännvidd. (Som objektiv användes ett Z e i s s-Tessar med öppningsförhållandet 1 : 3,5). Kollimatorobjektivet var akromatiskt och hade en brännvidd av 30 cm samt ett öppningsförhållande av 1 : 6,5. De fotogram, som erhöllos med prismaspektrografen, användes huvudsakligen för studium av H_δ, medan plangitterspektrografen bättre lämpade sig för undersökning av H_β och H_γ.

Plangittret hade en delad yta av storleken $6{,}5 \times 9{,}6$ cm^2 och 15,000 linjer per tum. Ljusstyrkan och dispersionen för H_δ var i det närmaste densamma som för prismaspektrografen, under det att H_β och H_γ, för vilka inställningen var skarp, hade en dispersion av 1 : 15,3 mm : $Å$ resp. 1 : 17 mm : $Å$. Gittrets falska linjer (Geist) voro så svaga, att den starkaste av dem först vid intensiv överexponering blev synlig. Som kollimatorobjektiv begagnade jag ett Z e i s s-Tessar med 59 cm brännvidd och öppningsförhållandet 1 : 6,3; kameraobjektivet, även det ett Z e i s s-Tessar, hade en brännvidd av 50 cm och ett öppningsförhållande av 1 : 4.5.

---

[1]) Dock måste vid stor fältstyrka synnerlig försiktighet iakttagas för att förhindra uppkomsten av en gnista mellan elektroderna B och C, emedan en dylik lätt förstör röret.

För att avbilda det lysande spänningsfältet mellan elektroderna *B* och *C* på spektrografernas spaltöppningar *K* och *L* (fig. 1) användes två Z e i s s-Tessarer *H* och *I* med en brännvidd av 5 cm och ett öppningsförhållande av 1 : 3,5.

De elektriska komponenternas polarisationsförhållanden klargjordes därigenom, att mellan spektralröret och vardera Z e i s s-linsen placerades en W o l l a s t o n-skiva *F* och *G* sålunda, att de båda genom dubbelbrytning alstrade bilderna fingo samma intensitet och framträdde den ena ovanom den andra. Härigenom åtskiljdes de parallellt med kraftlinjerna svängande komponenterna från de övriga, som svängde vinkelrätt mot fältet.

Vid fotograferandet begagnade jag så gott som uteslutande Agfa-plåtar (Extra rapid). Blott en gång kom vid en 24-timmars exposition med gitterspektrografen en känslig W e l l i n g t o n plåt till användning.

Är det vid en undersökning sådan som den föreliggande lämpligare att låta kanalstrålarna emitteras i samma riktning som fältet (Gleichschaltung) eller erbjuder tvärtom det motsatta riktandet av fältet (Gegenschaltung) större fördelar? Svaret på frågan framgår av det följande.

Då kanalstrålarna och fältet äro likriktade, genomgås spänningsfältet ej blott av de i detsamma utifrån inträngande positiva kanalstrålarna, utan där uppstå dessutom genom stötjonisering atomjoner, som accelereras i fältstyrkans riktning och ge upphov åt sekundära kanalstrålar. Dessa ha sålunda samma riktning som de primära kanalstrålarna, och därför har ock intensitetsdifferensen mellan komponenterna i vartdera fallet *samma förtecken.* Kommuteras åter fältet, få de sekundära kanalstrålarna motsatt riktning i förhållande till de primära och deras intensitetsdifferens ändrar tecken. Den genom superposition uppkommande intensitetsdifferensen, vilken är föremål för observationerna, får sålunda alltid ett mindre värde, då fältet är riktat mot kanalstrålarna. Ja, om spänningsdifferensen mellan elektroderna *C* och *B* är större än katodfallet, som alstrar kanalstrålarna, kan det inträffa, att intensitetsdifferensen blir omärklig. Vid undersökning av intensitetsförhål-

landet mellan komponenter med stor och liten våglängd kommer således endast det förra alternativet, samma riktning hos spänningsfältet och kanalstrålarna i fråga. Denna försöksanordning bibehölls hela tiden.

Gäller det speciellt att undersöka i vilken mån intensitetsförhållandet beror av kanalstrålarnas hastighet, framstår nödvändigheten av att använda endast svaga fält. Den genom spänningsfältet åt strålarna meddelade hastigheten adderas nämligen till den hastighet, som alstras genom katodfallet. Om fältstyrkan är liten, är även nämnda hastighetsökning liten och kan lämnas obeaktad.

För övrigt må framhållas, att mot ett visst bestämt katodfall ingalunda svarar blott *en* hastighet hos kanalstrålarna. Tvärtom förekommer i varje strålknippe en kontinuerlig serie olika hastigheter. Genom att förstora katodfallet, som alstrar kanalstrålarna, kan man likväl öka antalet strålar med stor hastighet och sålunda även höja medelhastigheten.

§ 3. *Beräkning av två spektrallinjers intensitetsförhållande.*

S må betyda svärtningen av ett framkallat fotografiskt skikt,

i den på bromsilvergelatinet fallande intensiteten i en godtycklig enhet,

t expositionstiden,

k, m och n konstanter. Då gäller enligt tidigare undersökningar [1]) formeln:

$$S = \ln\,(k i^m t^n).$$

För tvänne skilda ljuskällor och expositionstider fås alltså:

$$S_1 = \ln\,(k i_1^m t_1^n),$$
$$S_2 = \ln\,(k i_2^m t_2^n),$$

varav

$$e^{S_1} = k i_1^m t_1^n,$$
$$e^{S_2} = k i_2^m t_2^n,$$

eller

$$\left(\frac{i_1}{i_2}\right)^m = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^n e^{S_1 - S_2}.$$

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. 35. p. 461. 1911.

Äro expositionstiderna lika, förenklas formeln till:

$$(1) \qquad \frac{i_1}{i_2} = e^{\frac{S_1 - S_2}{m}}$$

eller

$$\frac{i_1}{i_2} = 1 + \frac{S_1 - S_2}{m} + \frac{1}{2}\left(\frac{S_1 - S_2}{m}\right)^2 + \cdots.$$

Om differensen $S_1 - S_2$ är liten, fås som första närmevärde

$$\frac{i_1}{i_2} = 1 + \frac{S_1 - S_2}{m},$$

som andra närmevärde

$$(2) \qquad \frac{i_1}{i_2} = 1 + \frac{S_1 - S_2}{m} + \frac{1}{2}\left(\frac{S_1 - S_2}{m}\right)^2.$$

Sistnämnda formel användes i flere fall för beräkning av komponenternas intensitetsförhållanden. Vid stora svärtningsdifferenser ($> 0{,}20$) måste dock den noggrannare formeln (1) begagnas.

I det följande betecknar I_l intensiteten hos komponenten med större våglängd och I_k intensiteten hos komponenten med mindre våglängd. S_l och S_k betyda motsvarande svärtningar. m är en för den använda fotografiska plåten karaktäristisk konstant.

För att beräkna värdet av m betjänade jag mig av den av Stark angivna metoden med ett »*dubbelfält*». Därvid placeras framför kollimatoröppningen en rektangulär plåt, vars båda hälfter ha olika, men jämnt fördelade svärtningar. Det genomgående ljuset försvagas alltid i samma, lätt bestämbara proportion, så att t. ex. en spektrallinje får följande utseende.

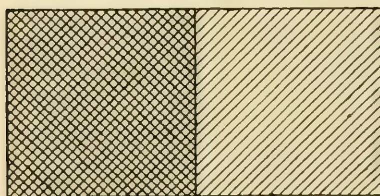


Fig. 2.

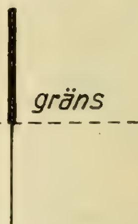


Fig. 3.

Sedan vätets serielinjer fotograferats, påsattes dubbelfältet, och med tillhjälp av ett vätegeisslerrör gjordes ett antal expositioner av H_β, H_γ och H_δ. Genom variation av expositionstiden sörjde jag för att alltid några av linjerna hade att uppvisa normal svärtning och sålunda kunde fotometreras.

Svärtningsdifferenserna bestämdes medels J. Hartmann's mikrofotometer. Apparaten, som är synnerligen väl egnad att studera svärtningar, har schematiskt följande konstruktion:

ABCD och *ABCG* äro tvänne mikroskop, *D* och *G* äro de båda objektiven och *BC* ett Lummer-Brodhun-prisma. *S* och *T* äro speglar, *F* en svärtad kil, vars svärtning jämnt avtager mot kanten. Då plåten placeras vid *L* och en lampa vid *R*, synes i kikarn *A* den spektrallinje, vars svärtning skall bestämmas, avteckna sig antingen mörk på ljus botten eller ljus på mörk botten beroende på svärtningsgraden och kilens ställning. Kilen förskjutes medels en mikrometerskruv tills synfältet är överallt lika ljust, varefter en vid kilen fästad skala avläses. Genom interpolation av en till mikrofotometern hörande svärtningskurva bestämmes slutligen svärtningen.

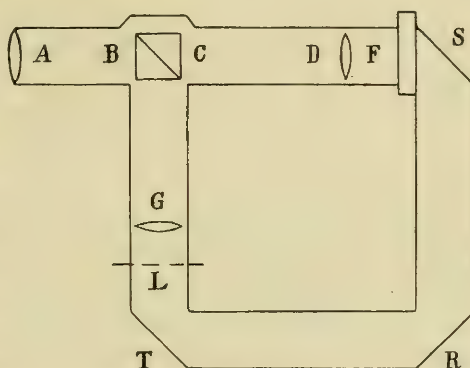


Fig. 4.

Sedan svärtningsdifferensen mellan »dubbelfältets» båda delar beräknats, är det lätt att bestämma, i vilket förhållande det genom plåtens båda delar gående ljuset försvagas. Man betjänar sig därför av formeln

$$S = \log \frac{I_1}{I_2},$$

vari

S betyder svärtningen hos ett framkallat fotografiskt skikt,

I_1 intensiteten av det ljus, som träffar skiktet,

I_2 intensiteten av det ljus, som genomgår skiktet.

De båda hälfterna av dubbelfältet genomgås av intensiteterna I_2 och I_2'.

Då är, om de motsvarande svärtningarna betecknas med S_1 och S_2,

$$S_1 = \log \frac{I_1}{I_2},$$

$$S_2 = \log \frac{I_1}{I_2'},$$

varav

$$S_2 - S_1 = \log \frac{I_2}{I_2'}.$$

För svärtningsdifferensen erhölls värdet 0,170, varemot svarar intensitetsförhållandet 1,479. Sedan intensitetsförhållandet sålunda beräknats, bestämdes med mikrofotometern svärtningsdifferenserna mellan de båda hälfterna av linjerna i jämförelsespektret. Formel (1) gav därpå värdet på m.

För Agfa-plåtarna erhölls $m = 0{,}64$, för Wellington-plåten $m = 0{,}65$. Visserligen bestämdes m ej särskilt för den första försöksserien, utan i densamma användes vid uträknandet av intensitetsförhållandet värdet 0,64, som vid ett omedelbart därförinnan utfört arbete [1]) med Agfa-plåtar framgått som medeltal av 15 observationsserier. Men då vid den andra försöksserien i föreliggande arbete som medeltal av 14 observationsserier åter erhölls precis samma värde för m, kunde med stor sannolikhet förutsättas, att värdet $m = 0{,}64$ ägde sin riktighet även för den första försöksserien.

I allmänhet bestämdes svärtningsdifferensen mellan två linjer sålunda, att minst 3 observationer gjordes på 3 motsv. ställen av linjerna, varefter medeltalet togs.

---

[1]) J. Stark u. H. Lunelund, Polarisation der Kanalstrahlen, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu München, 1914.

Värdet 0,64 för m vid Agfa-plåtarna är i likhet med värdet 0,65 för m vid Wellington-plåten medeltalet av de i huvudsak lika värdena för H_β, H_γ och H_δ.

§ 4. *Inverkan av kanalstrålarnas hastighet på de yttre komponenternas intensitetsförhållande.* Den första försöksserien utfördes med två olika hastigheter för kanalstrålarna, motsvarande katodfall om 2500 volt resp. 7300 volt. Som spänningskällor användes högspänningsackumulatorbatterier. Kanalstrålarna och det sönderdelande elektriska fältet hade i vartdera fallet samma riktning. Fältstyrkan var hela tiden 18000 volt $\times$ cm $^{-1}$. Den alstrades genom en likströmdynamo. Elektrodavståndet BC (fig. 1) var 2 mm. Expositionerna gjordes för vardera kanalstrålhastigheten på samma plåt och med samma expositionstid, nämligen 3 timmar. Såsom å sid. 5 nämndes, fotograferades samtidigt med de båda spektrograferna. Därefter bestämdes svärtningsdifferensen $S_l - S_k$ mellan två komponenter med normal svärtning och samma ordningsnummer, den ena med större, den andra med mindre våglängd än den icke sönderdelade linjen. Ur svärtningsdifferenserna beräknades för p- och s-komponenterna intensitetsförhållandet $\frac{I_l}{I_k}$. Resultaten av försöksserien framgår av tabell I på sid. 12.

De vid p_l, p_k, s_l, s_k angivna svärtningarna utgöra för varje gång medeltalen av tre tal, vilka i sin tur vart och ett bestämts genom tre inställningar med mikrofotometern.

Siffrorna i tabellen visa tydligt, att de yttre komponenternas intensitetsförhållanden hava värden, som betydligt avvika från 1. Vidare framgår, att nämnda intensitetsförhållanden ökas med växande katodfall, d. v. s. med stigande hastighet hos kanalstrålarna. Även med växande ordningsnummer av väteserielinjerna ökas $\frac{I_l}{I_k}$, ett undantag härifrån bilda s-komponenterna av H_δ. Talvärdena av svärtningsdifferensen och intensitetsförhållandet äro betydligt större för p- än för s-komponenterna.

Tabell I.

Linje	Komponent	Katodfall 2500 Volt		Katodfall 7300 Volt		Katodfall 2500 Volt	Katodfall 7300 Volt
		Svärtning	$S_l - S_k$	Svärtning	$S_l - S_k$	Intensitetsförhållande $\frac{I_l}{I_k} = e^{\frac{S_l - S_k}{m}}$	
H_β	p_l	1,470	0,313	2,180	0,377	1,63	1,80
	p_k	1,157		1,803			
	s_l	1,507	0,130	2,240	0,170	1,23	1,30
	s_k	1,377		2,070			
H_γ	p_l	1,420	0,297	2,193	0,383	1,59	1,82
	p_k	1,123		1,810			
	s_l	1,367	0,177	2,093	0,216	1,32	1,40
	s_k	1,193		1,877			
H_δ	p_l	—	—	1,750	0,433	—	1,97
	p_k	—	—	1,317			
	s_l	—	—	1,230	0,140	—	1,24
	s_k	—	—	1,090			

Ovannämnda förhållanden framträda ännu tydligare vid en granskning av tabell II, som innehåller resultaten av mätningar vid tre skilda katodfall, nämligen 2300 volt, 4800 volt och 8000 volt. Fältstyrkan utgjorde hela tiden 15000 volt $\times$ cm^{-1} (elektrodavståndet 1,2 mm), och expositionstiden utgjorde 5 timmar vid den minsta kanalstrålhastigheten och 4 timmar vid de båda övriga hastigheterna. Även denna gång togos spektrogrammen samtidigt med de båda spektrograferna.

§ 5. *Intensitetsförhållandets beroende av komponenternas ordningsnummer.* För denna undersökning var det självfallet nödvändigt att åstadkomma en sönderdelning i talrika komponenter (Feinzerlegung), vilket krävde mycket starka elektriska fält. Då därjämte expositionstiderna voro långa, erbjöd fotograferandet betydliga svårigheter. Det gällde att ställa in röret på största möjliga intensitet, men samtidigt sorgfälligt förhindra att någon gnista sprang över mellan

Tabell II.

Linje	Komponent	Katodfall 2300 Volt: Svärtning	Katodfall 2300 Volt: $s_l - s_k$	Katodfall 4800 Volt: Svärtning	Katodfall 4800 Volt: $s_l - s_k$	Katodfall 8000 Volt: Svärtning	Katodfall 8000 Volt: $s_l - s_k$	Katodfall 2300 Volt	Katodfall 4800 Volt	Katod fall 8000 Volt
								Intensitetsförhållande $\frac{I_l}{I_k} = e^{\frac{S_l - S_k}{m}}$		
H_β	p_l	1,247	0,197	1,457	0,427	1,603	0,543	1,36	1,95	2,34
	p_k	1,053		1,030		1,060				
	s_l	1,307	0,107	1,377	0,197	1,600	0,320	1,18	1,36	1,65
	s_k	1,200		1,180		1,280				
H_γ	p_l	1,353	0,240	1,473	0,446	1,743	0,603	1,45	2,01	2,57
	p_k	1,113		1,027		1,140				
	s_l	1,257	0,120	1,237	0,204	1,463	0,333	1,21	1,38	1,69
	s_k	1,137		1,033		1,130				
H_δ	p_l	1,310	0,243	1,437	0,464	1,777	0,637	1,46	2,06	2,71
	p_k	1,067		0,973		1,140				
	s_l	1,007	0,034	0,930	0,080	1,053	0,140	1,05	1,13	1,24
	s_k	0,973		0,850		0,913				

spänningselektroderna och förstörde röret (jmfr. s. 5). Dessutom måste av hänsyn till linjernas skärpa fältstyrkan hållas så konstant som möjligt.

De elektriska spänningsfälten åstadkommos genom att koppla i serie en högspänningsdynamomaskin från Schuckert, som lämnade ända till 5000 volt, ett fast högspänningsbatteri om 3200 volt samt 3 flyttbara högspänningsackumulatorbatterier om sammanlagt 6000 volt. Kanalstrålarna alstrades vid ett katodfall av c:a 10000 volt antingen med tillhjälp av en influensmaskin med 20 skivor eller med tillhjälp av ett induktorium, som var försett med Rotax-avbrytare. Fältet och kanalstrålarna hade samma riktning, och båda spektrograferna användes samtidigt.

Expositionstiderna utgjorde 20—24 timmar.

Tabell III.

Fältstyrka 74000 Volt × cm $^{-1}$. Katodfallet alstrat med tillhjälp av en influensmaskin.

Linje	Komponent	Komponentnummer	Svärtning	$S_l - S_k$	Intens. förh. $\frac{I_l}{I_k} = e^{\frac{S_l - S_k}{m}}$
H_β	p-komp.	5_l	2,230	0,363	1,76
		5_k	1,867		
		4_l	1,987	0,164	1,29
		4_k	1,823		
		3_l	1,297	0,027	1,04
		3_k	1,270		
	s-komp.	3_l	2,050	0,203	1,37
		3_k	1,847		
		2_l	2,120	0,013	1,02
		2_k	2,107		
		1_l	1,263	− 0,010	0,98
		1_k	1,273		
H_γ	p-komp.	6_l	2,230	0,417	1,92
		6_k	1,813		
		5_l	1,793	0,180	1,32
		5_k	1,613		
		4_l	1,147	0,004	1,01
		4_k	1,143		
	s-komp.	4_l	1,947	0,227	1,43
		4_k	1,720		
		3_l	1,767	0,074	1,12
		3_k	1,693		
		1_l	1,563	0,070	1,12
		1_k	1,493		

Tabell IV.

Fältstyrka c:a 120000 Volt × cm^{-1}. Katodfallet alstrat med tillhjälp av ett induktorium.

Linje	Komponent	Komponentnummer	Svärtning	$S_l - S_k$	Intens. förh. $\frac{I_l}{I_k} = e^{\frac{S_l - S_m}{m}}$
H_β	p-komp.	5_l	1,473	0,373	1,78[1]
		5_k	1,110		
		4_l	1,350	0,247	1,46
		4_k	1,103		
		3_l	0,883	0,016	1,03
		3_k	0,867		
	s-komp.	3_l	1,467	0,284	1,55
		3_k	1,183		
		2_l	1,597	0,080	1,13
		2_k	1,517		
		1_l	0,843	0,006	1,01
		1_k	0,837		
H_γ	p-komp.	4_l	1,960	0,060	1,11
		4_k	1,900		
		1_l	1,973	— 0,020	0,97
		1_k	1,993		
	s-komp.	4_l	1,127	0,287	1,56
		4_k	0,840		
		3_l	0,940	0,040	1,06
		3_k	0,900		
		1_l	0,890	0,020	1,03
		1_k	0,870		

I god överensstämmelse med gången av intensitetsförhållandet $\frac{I_l}{I_k}$ i tabellerna III och IV stå följande värden för H_δ, som hänföra sig till ett långt svagare fält, nämligen 18000 Volt × cm^{-1} och ett katodfall av 7300 Volt (jmf. s. 12).

---

[1]) m = 0,65.

Tabell V.

Linje	Komponent	Komponentnummer	Svärtning	$S_l - S_k$	Intens. förh. $\frac{I_l}{I_k} = e^{\frac{S_l - S_k}{m}}$
H_β	p-komp.	7_l	1,750	0,433	1,97
		7_k	1,317		
		3_l	0,897	0,020	1,03
		3_k	0,877		
	s-komp.	6_l	1,230	0,140	1,24
		6_k	1,090		
		2_l	1,253	0,080	1,13
		2_k	1,173		

Tabellerna III, IV och V visa tydligt, att intensitetsförhållandet mellan en komponent med större och en med mindre våglängd, men av samma ordningsnummer i komponentsystemet, avtager utifrån inåt och närmar sig gränsvärdet 1. Detta gäller både p- och s-komponenterna. Ett par gånger ha mätningarna t. o. m. att uppvisa ett obetydligt svärtningsöverskott för de innersta k-komponenterna, dock är avvikelsen så liten, att den faller inom gränsen för observationsfelen, särskilt om man betänker att de innersta komponenterna stundom voro något ljussvaga.

§ 6. *Resultat.* Genom föreliggande arbete har påvisats, att förhållandet mellan de yttre elektriska komponenterna hos vätets serielinjer är beroende av katodfallet, d. v. s. av kanalstrålarnas hastighet. Då spänningsfältet och kanalstrålarna ha samma riktning, är komponenten med större våglängd intensivare än komponenten med mindre våglängd. Nämnda intensitetsförhållande $\frac{I_l}{I_k}$ växer då kanalstrålarnas hastighet ökas. Värdet för I_l har befunnits vara ända till 2,7 gånger så stort som för I_k.

Vidare har konstaterats, att förhållandet mellan intensiteterna av tvänne komponenter, den ena med större, den

andra med mindre våglängd än den icke sönderdelade linjen, men med samma ordningsnummer i komponentsystemet, avtager utifrån mot mitten och närmar sig gränsvärdet 1.

Ovannämnda två lagar gälla såväl för de parallellt med fältet svängande komponenterna (*p*-komp.) som för de vinkelrätt däremot svängande (*s*-) komponenterna.

Undersökningen är utförd å Tekniska högskolans i Aachen fysikaliska laboratorium under sommarsemestern 1911. Till laboratoriets direktor, professor J. Stark, ber jag härmed få frambära min djupa tacksamhet ej blott för uppslaget till arbetet och hans vänlighet att ställa institutets apparater till mitt förfogande, utan även för värdefulla råd vid själva arbetet.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 6.

Identität von Kalkcancrinit und Mejonit.

Von

L. H. Borgström.

Im Jahre 1876 untersuchte Lemberg[1]) ein Mineral vom Vesuv, welches er auf Grund der chemischen Analyse als eine neue Mineralart bestimmte. Er fasste das Mineral als eine Verbindung von Anorthit mit kohlensaurem Kalk, analog dem Cancrinit constituirt, auf und benannte es darum Kalkcancrinit. Lemberg beschrieb das Mineral mit folgenden Worten: »Das Mineral kommt in kleinen, häufig wasserhellen und stark glänzenden, das Licht doppelt brechenden, farblosen Körnern vor, neben Kalkspat, Wollastonit und braunem Granat. Seine Härte ist gleich der des Feldspates, die Spaltbarkeit kaum entwickelt. Feingepulvert, mit concentrierter Chlorwasserstoffsäure übergossen, entwickelt das Mineral keine Kohlensäure, erst in der Wärme tritt Kohlensäureentbindung ein, die so lange fortdauert, bis das Pulver vollständig gelöst ist; beim Einengen der Lösung scheidet sich die Kieselsäure gallertartig ab. Durch heftiges Glühen wird die Kohlensäure ausgetrieben, doch nach bedeutend längerer Zeit als aus einer gleichen Menge Kalkspat». Lemberg giebt auch die Analyse, die unten unter (I) abgedruckt ist.

Der Kalkcancrinit ist von Bedeutung gewesen beim Aufstellen und bei der Diskussion der chemischen Formel des

[1]) Zeitsch. der deutsch. geol. Ges. *1876*. 582.

Cancrinites, insofern als von verschiedener Seite die Anforderung aufrecht erhalten wurde die Formel der Cancrinitgruppe in derartiger Form zu schreiben, dass dieselbe die Zusammensetzung des Kalkcancrinites wiederzugeben ermöglichte.

	I. Kalkcancrinit.	II. Berechnet aus SiO_2	III. Mejonit nach Stromeyer	IV. Mejonit nach Borgström	V. Berechnet $CaCo_3 . 3 CaAl_2Si_2O_8$
SiO_2	39.82	—	40.80	41.55 [2]	38.63
Al_2O_3	33.54	32.10	31.60 [1]	30.91	32.75
CaO	22.72	22.80	22.10	20.44	23.92
Na_2O	0.76	0.70	2.40	1.95	—
Cl	—	0.20	—	0.22	—
CO_2	4.00	4.40	3.10	4.07	4.70
	100.84	100.00	100.00	100.59	100.00

Eine vor kurzem von dem Verfasser ausgeführte Untersuchung der Skapolithgruppe [3]) hat ergeben, dass die Minerale dieser Gruppe hauptsächlich isomorphe Mischungen von Marialit, $NaCl . 3\ NaAlSi_3O_8$ und dem Silikat $CaCO_3 . 3\ CaAl_2Si_2O_8$ sind, welche letzgenannte Formel dem reinen Mejonit zukommt. Der Mejonit lässt sich demnach im Sinne L e m b e r g s bezeichnen als »eine Verbindung von Anorthit mit kohlensaurem Kalk». Eine Mischung der Marialit-Mejonit-Serie, die betreffs des Kieselsäuregehaltes L e m b e r g s Analyse gleichkommt, wird in der Tabelle unter II gegeben. Die Übereinstimmung der Columnen I und II ist sehr gross, was darauf hin deutet, dass L e m b e r g s Mineral wenigstens seiner Zusammensetzung nach ein Skapolith ist. Einige der Analysen des Mejonites vom Vesuv kommen auch den Zahlen der Analyse L e m b e r g s sehr nahe, z. B. die Analysen von Stromeyer [4]) (III) und vom Verfasser [5]) (IV), welche Analysen in der Tabelle zum Vergleich aufgeführt sind. Der Kalkcancrinit steht sogar seiner Zusammensetzung nach

[1]) Einschl. 1.00 % Fe_2O_3.

[2]) Dazu noch 0.06 Fe_2O_3 0.15 MgO, 0.31 K_2O, 0.27 SO_3 und 0.63 H_2O.

[3]) Zeitschrift für Krystallographie, Mineralogie etc. Bd. 55.

[4]) S t r o m e y e r. Mineralogische Untersuchungen 1821. 385. Zitiert nach H i n t z e Handbuch der Mineralogie, II. Seite 1576.

[5]) l. c.

dem teoretischen Mejonit (V) näher als irgend einer der übrigen analysierten Mejonite vom Vesuv.

Die von Lemberg erwähnten physikalischen Eigenschaften des Kalkcancrinites stimmen sehr gut mit den Eigenschaften des Mejonites überein. Die Härte des letztgenannten wird von Zambonini [1]) mit 5.5 (M. von Vesuvius) in den meisten mineralogischen Handbüchern mit 5.5—6.0 angegeben. Nach Zambonini besitzt der Mejonit vom Vesuv eine kaum merkbare Spaltbarkeit parallel *a* (100) und eine noch schwächere parallel *m* (110) im Gegensatz zu den Angaben der meister Lehr- und Handbücher, wo dem Mejonite gute prismatische Spaltbarkeit zugeschrieben wird, obgleich Schachi schon 1841 vor der Akademie der Wissenschaften zu Neapel ausdrücklich hervorhob, dass diese Angaben nicht für den Original-Mejonit zutreffen.

Betreffend das Verhalten des Kalkcancrinites zu Salzsäure kann ich nur sagen, dass Lembergs Angaben Wort für Wort auch für das Verhalten des Mejonites vom Vesuv gültig sind. Eine pulverisierte Probe des vom Verfasser analysierten Materiales gab mit concentrierter Salzsäure nur wenige Bläschen von Kohlensäure, eine stärkere Gasentwicklung trat erst beim Erwärmen ein, wobei das Mineral sich aufzulösen anfing. Auf Grund eigener Erfahrung kann ich bezeugen, dass die Skapolithe ihre Kohlensäure bei andauerndem starkem Glühen abgeben.

Die hier nachgewiesene Übereinstimmung sämtlicher bekannten Eigenschaften des Kalkcancrinites mit denen des Mejonites stellt ausser Zweifel, dass diese beiden Minerale identisch sind. Dieser Schluss wird noch bestätigt durch die von Zambonini in seiner schönen Monographie der Mineralien des Vesuvs hervorgehobene Tatsache [2]), dass der Mejonit des Vesuvs oft in der von Lemberg für Kalkcancrinit angegebenen Mineralassociation auftritt.

---

[1]) Zambonini. Mineralogia Vesuviana. Napoli 1910. Seite 242.

[2]) l. c. Seite 202.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 7.

Framställning av de mot pin- och norpinsyra samt *d*-kamfersyra svarande glykolerna jämte några av deras derivat

av

G. J. Östling.

(Inlämnadt den 16 Oktober 1914).

Genom en kraftig inverkan av natrium och alkohol på karbonsyreetylestrar hava Bouveault och Blanc[1]) lyckats överföra karbonsyror uti alkoholer med lika antal kolatomer:



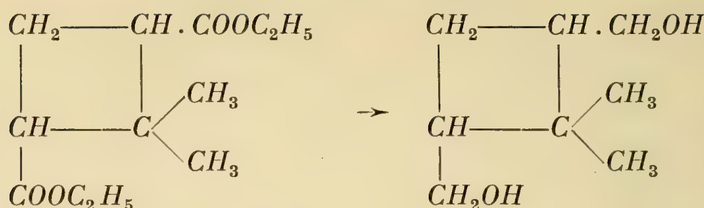
$$R.COOC_2H_5 \rightarrow R.CH_2OH.$$

Ehuru denna reaktion tidigare använts för överföring av lågmolekylära tvåbasiska syror uti motsvarande glykoler, erbjöd det intresse att överföra de från terpenkemin allbekanta ovan angivna syrorna, pinenets och kamferns oxidationsprodukter, uti de motsvarande glykolerna.

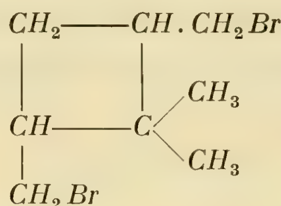
Norpinsyredietylester överfördes sålunda, ehuru med dåligt utbyte, i den mot norpinsyra svarande glykolen eller dioxymetyl — 1,3 — dimetyl — 2,2 — cyklobutan:

---

[1]) Bull. soc. Chim. **31**, 666, 672, 748, 1203, 1206, 1213 (1904).

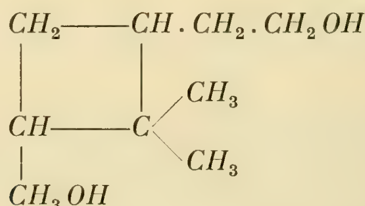


Glykolen är en synnerligen tjockflytande vätska med en stark aromatisk lukt och kokar vid 150—152° under 15 mm. Genom behandling med fosfortribomid kunde dibromiden erhållas:



Denna är en färglös, efter destillation snart gulnande vätska med en skarp lukt. Kokpunkten är 128—130° vid 10 mm.

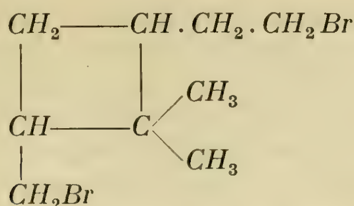
På samma sätt reducerades även pinsyredietylester och överfördes i den motsvarande glykolen eller (β-oxyetyl) — 1 — oxymetyl — 3 — dimetyl — 2,2 — cyklobutan:



vars fysikaliska konstanter, även de optiska, tidigare angivits[1]). Genom behandling med fosfortribomid kunde denna även överföras i sin dibromid:

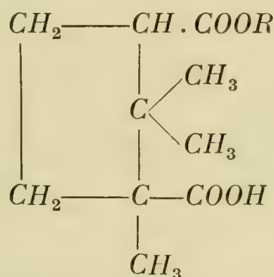
---

[1]) Östling; Transact. of the Chem. soc. London, **101**, 475 (1912).



vilken även är en färglös vätska med kokpunkten 144—145° vid 10 mm.

d-Kamfersyra, som erhålles vid oxidation av japankamfer med salpetersyra, bildar som känt endast med svårighet neutrala estrar. Detta tillskrives förefintligheten av steriskt hinder vid den karboxyl, som är bunden vid en tertiär kolatom, varför vanligen endast den sura ortoestern:



erhålles vid esterifiering enligt vanliga metoder.

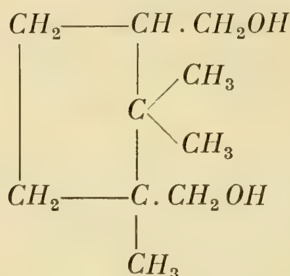
Ett försök att esterifiera kamfersyran enligt den för framställning av estrar i allmänhet synnerligen verksamma Fischer'ska metoden — kokning under längre tid med en 5 %-ig lösning av klorväte i alkohol under tillsats av vattenabsorberande medel — gav nästan uteslutande ortoester och endast en obetydlig mängd neutral ester.

Uti liknande fall hava Werner och Seybold[1]) tidigare med framgång använt dimetylsulfat för överföring av syror i metylestrar. Ett försök att esterifiera kamfersyra under de av dessa forskare angivna försöksbetingelserna gav ett dåligt utbyte av neutralester. Med ändring av försöksbetingelserna

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3658 (1904).

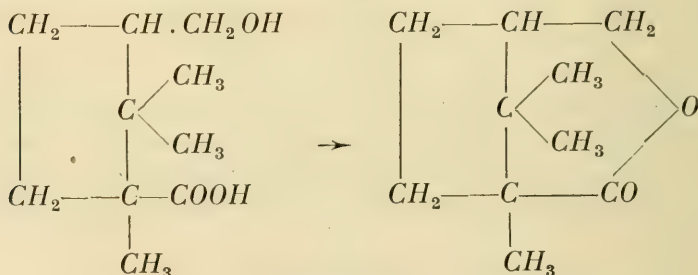
kunde emellertid senare ett nästan kvantitativt utbyte av ren kamfersyre-dimetylester erhållas. På samma sätt framställdes även med tillhjälp av dietylsulfat kamfersyredietylester.

Både dimetyl- och dietylester av d-kamfersyra reducerades med natrium och alkohol under iakttagande av samma försöksbetingelser, under vilka reduktionen av pinsyre- och norpinsyreestrarna utförts. En neutral reaktionsprodukt erhölls i ringa mängd. Den var emellertid en blandning av olika substanser, vilka tydligen bildats under inverkan av den starka natronluten på primärt bildad glykol. Med svårighet kunde ur blandningen, som enligt analysen innehåller förutom glykol syrerikare produkter, den rena glykolen eller dioxymetyl — 1,3 — trimetyl — 2,2,3 — cyklopentan



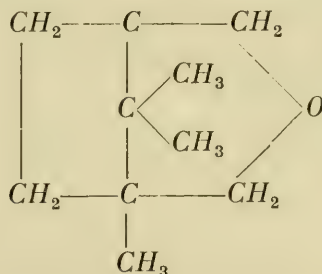
isoleras. Den erhålles ur vatten i långa, matt glänsande nålar, som smälta vid 126—127°. Resultatet var detsamma såväl vid reduktion av dimetyl- som dietylester.

Den sura produkt, som återvinnes efter reduktionen, är icke ren kamfersyra utan innehåller även kamfolsyra, vilken vid upphettning överföres i kamfolid:



Någon bildning av den isomera β-kamfoliden kunde icke iakttagas. Detta är anmärkningsvärt ur en synpunkt. Enligt V. Meyer[1]) förtvålas även de estrar, vilka tillföjd av steriskt hinder vid karboxylen bildas med svårighet, med mycket mindre hastighet. Sålunda bör även esterbindningen vid den tertiärt bundna karboxylen uti kamfersyran erbjuda större motstånd mot natriumalkoholatets förtvålande inverkan. Det nascerande vätet, som ju angriper estrar men icke syror, får sålunda längre tid för sin inverkan. Man kunde därför antaga, att om någon karboxylgrupp reduceras lättare, borde det just vara den tertiärt bundna, och resultatet skulle sålunda vara β-kamfolsyra och β-kamfolid. Det motsatta synes emellertid äga rum, och det ser ut som om någotslags steriskt hinder även skulle förefinnas för väteanlagringen vid den tertiärt bundna karboxylen.

Den sålunda erhållna glykolen visar en ringa benägenhet till vattenavspjälkning under bildning av sin inre anhydrid eller oxid. Det steriska läget borde vara synnerligen gynnsamt härför, eller med andra ord: de två hydroxylerna borde befinna sig nära varandra uti molekylen. Dessutom brukar substitution i allmänhet underlätta ringslutningar, och kamfersyra och kamfolsyra bilda ju även med lätthet anhydrid resp. lakton. Vid upphettning till c:a 270° bildas oxiden icke, ej heller vid kokning med utspädd svavelsyra, lika litet som vid behandling vid lägre temperatur med koncentrerad svavelsyra. Överföring uti oxiden:

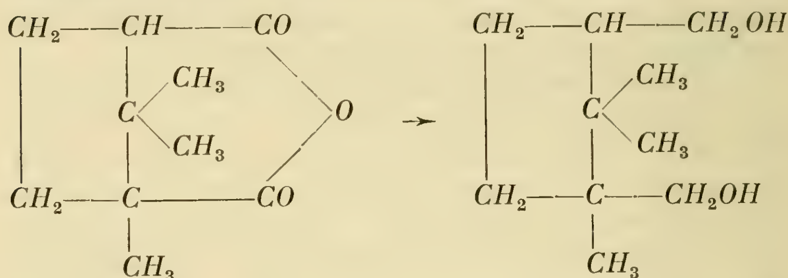


lyckades emellertid vid behandling med alkoholisk saltsyra

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1262 (1895).

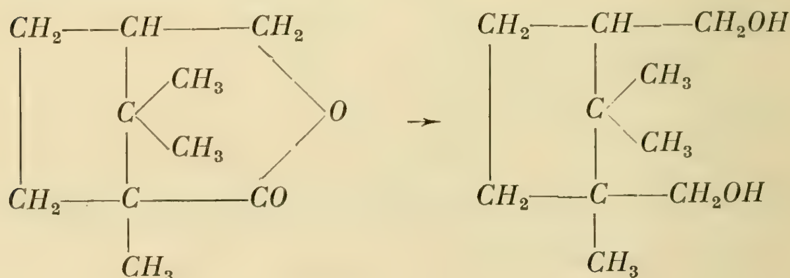
vid 140—150°. Oxiden, som ju är ett kombinerat cyklopentan och pentametylen-oxidderivat, har en synnerligen stor sublimationsförmåga och erhålles i bladformade kristaller, som smälta vid 176°. Den har en karaktäristisk, kamferartad lukt. Vid upphettning med vatten till 180° uppspjälktes den icke till glykol utan återvanns oförändrad.

Det mindre förmånliga utbytet av glykol vid reducering av kamfersyrans estrar föranledde försök att genom reducering av andra substanser erhålla den önskade glykolen. Sålunda försöktes inverkan av natrium och kokande amylalkohol på kamfersyreanhydrid i förhoppning, att den högre temperatur, som sålunda kan hållas vid reduktionen, skulle göra denna så kraftig, att glykol kunnat erhållas direkte enligt likheten:



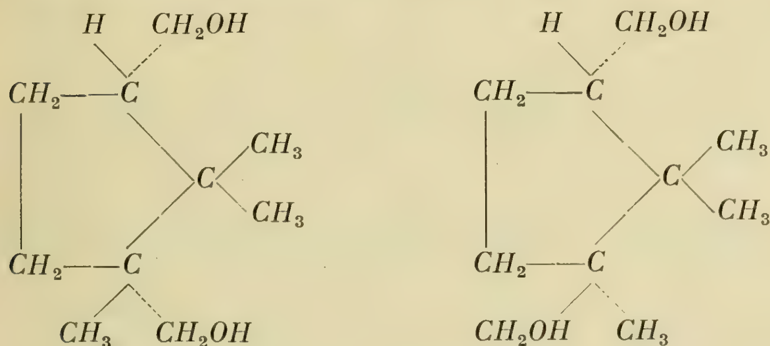
Största delen av kamfersyreanhydriden återvanns emellertid efter försöket såsom kamfersyra, och endast en liten mängd kamfolsyra och en mycket liten mängd glykol hade bildats.

Sedan gjordes försök att reducera kamfolid, vilken ju såsom lakton är en inre ester. Detta skedde med utomordentlig framgång, och det visade sig att redan en jämförelsevis lindrig inverkan av natrium och etylalkohol överför kamfoliden uti glykol:



Den sålunda erhållna glykolen visade emellertid egenskaper, som avveko från den ur kamfersyrans estrar erhållna glykolens. Den hade en annan kristallform, kompakta, skarpkantade sneda prismer. Smältpunkten var även 10 grader högre. Vid behandling med etylalkoholisk saltsyra överfördes den emellertid uti oxiden med samma egenskaper som den, vilken erhållits ur glykol från kamfersyrans estrar. Anmärkas bör, att även en liten mängd av den lägre smältande och i långa nålar kristalliserande glykolen erhölls från kamfolid. Blandad med den glykol, som erhållits ur kamfersyreester visade den ingen smältpunkts-depression.

Det närmast till hands liggande antagandet är naturligtvis, att olikheten mellan de båda glykolerna skulle föranledas av cis-transisomeri, att i ena fallet de båda — CH_2OH grupperna skulle befinna sig på samma sida om ringsystemets plan, i andra fallet åter på motsatta sidor:

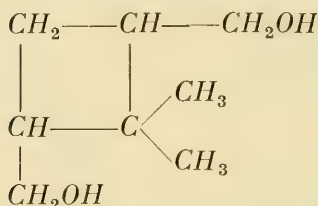


På grund av, att den högre smältande är huvudprodukt vid inverkan av natrium och alkohol på kamfolid, och att den lägre smältande uppträder endast i mindre mängd, kan man antaga den förra vara cisform, vilken genom natriumalkoholatets eller den starka natronlutens inverkan skulle undergått en partiell omlagring i transform — den lägre smältande glykolen. Vid reduktion av kamfersyrans estrar enligt den B o u v e a u l t-Bl a n c'ska metoden är inverkan av dessa agenser betydligt mera långvarig och sker dessutom delvis vid högre temperatur, varför här omlagring hinner ske i högre grad,

och den lägre smältande — transformen — erhålles. Huru därmed förhåller sig, kommer förmodligen vid fortsatt undersökning att framgå. Jag har för avsikt, att i en snar framtid genom katalytisk reduktion av kamfersyreanhydrid enligt Sabatier-Sanderens metod framställa större mängder kamfolid, vilken sedan överföres i den ovan omtalade glykolen. Härur bör sedan, då större kvantiteter stå till buds, flere derivat kunna erhållas, vilka, förutom att de äga rent kemiskt intresse, även förmodligen skola visa sig värda att studeras med avseende fäst å sina fysiologiska verkningar.

Experimentell del.

Glykol från norpinsyreetylester.



Norpinsyra, som framställts enligt v. Baeyer[1]) överfördes genom kokning med en lösning av 4 % klorväte uti etylalkohol i sin dietylester. Estern kokade vid 20 mm mellan 147—149°. 15 gram härav löstes i 50 gr. absolut etylalkohol och fick droppa till 20 gram metalliskt natrium, som uppvärmdes genom att sänka reaktionskolven i oljebad till c:a 140°. Sedan alkohol ytterligare tillförts och all natrium reagerat, tillfördes vatten, och blandningen kokades under återloppskylare ett par timmar. Därefter avdestillerades alkoholen, och den alkaliska lösningen omskakades med eter. Efter reduktion av ytterligare 20 gr. ester erhölls tillsammans 6 gram glykol med kokpunkten 150—152° vid 15 mm. Glykolen är en tjockflytande, aromatiskt luktande

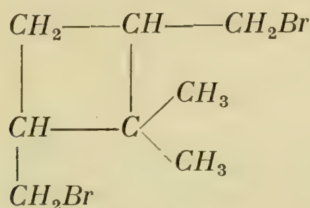
---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **29**, 1907 (1896).

vätska, som efter flere månaders uppbevaring icke stelnade i vakuumexsickator.

Analys: I 0·1261 subst.: 0·3074 CO_2
II 0·1048 » : 0·2565 CO_2. 0·1066 H_2O
$C_8H_{16}O_2$ ber., C 66,62, H 11,18
Funnet I » 66,5 —
» II » 66,76, H 11,38.

Överföring av glykolen i motsvarande dibromid.



Försök gjordes först att framställa dibromiden genom uppvärmning med en vid 0° mättad lösning av bromväte i vatten. Glykolen insmältes med sin 8-dubbla volym bromvätesyra i bombrör, som upphettades c:a 100 timmar till 60—70°. Utbytet var dåligt. Den produkt, som erhölls, kokade vid c:a 130° under 10 mm tryck.

Analys: 0·1736 subst.: 0·1687 $AgBr$=0·0718 Br
$C_8H_{14}Br_2$ ber, Br 59,3 %
Funnet » 41,4 ».

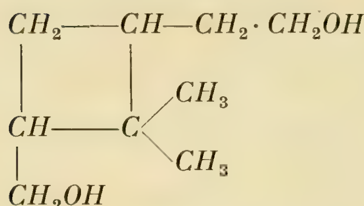
Produkten måste således anses varit en blandning av mono- och dibromid.

Bättre lyckades överföringen till dibromid genom behandling med fosfortribromid. Härvid upphettades i bombrör c:a 4 timmar till 100°. Den erhållna dibromiden, som erhölls med c:a 60 % utbyte, kokade vid 128—130° under 10 mm och var en färglös vätska med karaktäristisk lukt. Den antog snart en gulaktig färg.

Halogenbestämning enligt Carius:

0·1548 subst.: 0·2110 $AgBr$ = 0·0898 Br
$C_8H_{14}Br_2$ ber. Br 59,3 %
Funnet » 58,01 » .

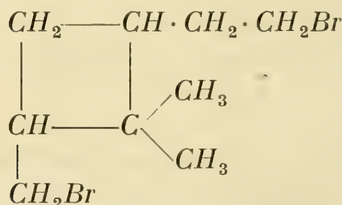
Glykol från pinsyreetylester.



Pinsyredietylester framställdes och reducerades på samma sätt, som ovan vid norpinsyreestern beskrivits. Huvuddelen av reduktionsprodukten kokade vid 166—167° under 17 mm.

Analys: 0·1308 subst.: 0·3293 CO_2, 0·1365 H_2O
$C_9H_{18}O_2$ ber. C 68·31, H 11·45
Funnet » 68·67, » 11·68.

Glykolen överfördes i sin dibromid



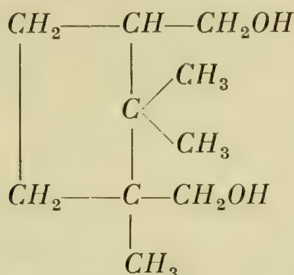
genom upphettning i bombrör med fosfortribromid under 6 timmar till 120—130°. Efter utspädning av reaktionsblandningen med absolut eter och tillsats av vatten upptogs bromiden i eter och lösningen torkades med vattenfritt natriumsulfat. Största delen av produkten, som erhölls i gott

utbyte, kokade vid 144—145° under 10 mm och bildade en först färglös senare ljusgul lättrörlig vätska.

Halogenbest. enligt Carius:

0·1932 subst.: 0·2520 $AgBr = 0 \cdot 1072\ Br$
$C_9H_{16}Br_2$ ber. Br 56·3 %
Funnet » 55·3 ».

Glykol ur d-kamfersyre-etyl- och metylester.



d-Kamfersyra framställdes genom oxidation av japankamfer. Ett första försök att framställa neutral metylester utfördes sålunda, att 10 gr kamfersyra jämte 100 gram metylalkohol, vari lösts 5 gram torrt klorväte, under tillsats av en liten mängd vattenfritt natriumsulfat kokades under återloppskylare i 6 timmar. Utbytet av neutral produkt var emellertid försvinnande litet, varemot största delen av kamfersyran hade överförts i en sur produkt, som smälte vid 76°. Ortoestern smälter enligt Aschan[1]) vid 77°.

Efter detta tillgreps den av Werner och Seybold[2]) införda och tidigare omnämnda metoden för överföring av syror uti metylestrar. 10 gram kamfersyra löstes i den beräknade mängden normal natronlut plus ett mycket litet överskott. Den alkoholiskt reagerande lösningen försattes med 7,5 gram (ber. 6,3 gr.) dimetylsulfat och skakades kraftigt i 5 timmar. Därefter upphettades blandningen något mer

[1]) Chemie der alicykl. Verbind.

[2]) loc. cit.

än en halv timme på vattenbad samt omskakades efter avsvalnandet och tillsats av ett överskott natriumkarbonatlösning med eter. Sedan etern torkats med vattenfritt natriumsulfat erhölls efter eterns avdestillering på vattenbad 3 gram neutral produkt. Efter ansyrande av den alkaliska lösning och omskakning med eter erhölls en tjock klibbig olja, vilken även efter längre tids stående uti en evakuerad exsickator över svavelsyra icke stelnade. Här förelåg sannolikt en blandning av orto- och alloester jämte kamfersyra. Slutligen kunde ett gott utbyte av neutral kamfersyremetylester vinnas på följande sätt: 20 gram ren kamfersyra löstes uti 100—150 cc absolut alkohol, och några droppar fenolftalein och stark kalilut tillsattes till dess vätskan antagit röd färg. Därefter tillfördes dubbelt mera än den beräknade mängden dimetylsulfat, varefter flaskan, där blandningen inneslutits, ställdes att stå någon timme vid rumstemperatur. Efter några minuter började ur den klara lösningen att utkristallisera kaliumsulfat. Då kristallmassan icke vidare ökades, tillfördes vatten, och blandningen upphettades på vattenbad en halv timme. Efter tillsats av sodalösning och utskakning med eter erhölls neutral produkt i 60—70 % utbyte. Vid förnyad liknande behandling av den återvunna oljelika sura produkten kunde all kamfersyra överföras i dimetylester. Denna kokade vid 133° under 13 mm; $d\,^{14.6}_{4} = 1{,}0799$; $n_D{}^{19} = 1{,}46271$. Därur erhålles molekylarrefraktionen $= 58{,}4$; Beräknat för $C_{10}H_{20}O_4$ är $MR = 58{,}7$.

I 5 cm rör vid 19° vred estern + 26,39°.

$$[\alpha]_D = +49{,}07$$

På samma sätt kunde även vid användning av dietylsulfat den neutrala kamfersyreetylestern erhållas. Utbytet var här dock något mindre.

Reduktionen av kamfersyreester utfördes på alldeles samma sätt, som vid reduktion av norpinsyreester finnes beskrivet. Efter det all natrium löst sig och lösningen efter tillsats av vatten kokats under tre timmar för att en förtvålning av all kamfersyreester med säkerhet skulle försig-

gått, destillerades med vattenånga, varvid efter alkoholen en ringa mängd oljig välluktande substans övergick, som likväl icke visade sig vara enhetlig och vid destillation i vakuum kokade inom en intervall av över 100°. Den återstående alkaliska lösningen utskakades därpå upprepade gånger med eter, eterlösningen torkades med vattenfritt natriumsulfat och kvarlämnade efter eterns avdunstning en synnerligen tjockflytande olja. Denna kokade emellertid icke konstant. Vid destillation i vakuum föreföll en större del att övergå vid omkring 156° under 26 mm. En analys av den tjocka färglösa oljan gav följande resultat:

0·1633 subst.: 0·4159 CO_2, 0·1481 H_2O
$C_{10}H_{20}O_2$ ber.: C 69,8; H 11,6
Funnet: C 69,4; H 10.2.

Denna olja var emellertid icke enhetlig, och efter någon tid började kristaller att utskilja sig ur den tjocka vätskan. Ett försök att rena densamma genom överföring i acetat genom kokning med ättiksyreanhydrid under tillsats av vattenfritt natriumacetat lyckades ej, i det att den erhållna lätt flytande acetyleringsprodukten visade sig vara en blandning av olika produkter, vilka icke genom fraktionerad destillation av de mängder, som stodo till buds, kunde åtskiljas. Acetatet fördelade sig på följande fraktioner:

	18 mm
I	140—162
II	162—170

samt ännu en liten återstod.

Vid ett annat reduktionsförsök destillerades den neutrala reduktions produkten under vanligt tryck, vilken behandling den utan sönderdelning och utan bildning av den senare framställda oxiden tycktes tåla. Härvid erhölls fyra nästan lika stora fraktioner:

I	276—279
II	279—283

III 283—288
IV 288—305

samt en ringa mörkfärgad återstod.

Fraktion I analyserades:

$0 \cdot 1353$ subst.: $0 \cdot 3371$ CO_2, $0 \cdot 1324$ H_2O
Funnet, C 67,95. H 10,95.

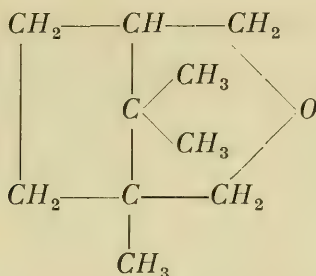
Från samtliga fraktioner avskilde sig efter en längre tid långa lancettlika kristaller och från de tre högre fraktionerna i större mängd. Efter strykning på lerplattor uppsögo dessa efter någon veckas tid den tjocka oljan, och ett vitt kristallpulver erhölls. Från alla tre fraktioner hade dessa kristaller samma egenskaper. De visade sig vara ytterst lättlösliga i alla brukliga organiska lösningsmedel utom i ligroin, varuti de alls icke löste sig och i benzol. Försök att få en omkristallisation till stånd ur blandningar av ligroin med andra organiska solventia slogo fel, ity att substansen alltid avskiljde sig som olja. I benzol löste sig substansen vid uppvärmning. Vid avsvalnande antog lösningen emellertid i genomgående ljus en starkt blågrön till violett färg samt blev tjockflytande. Här uppstod tydligen ett kolloidalt gelé eller något liknande. Efter många försök lyckades det till sist, att få omkristallisation till stånd sålunda, att substansen löstes genom långvarig kokning i vatten, vari detta är skäligen svårlösligt. Den filtrerade lösningen grumlades något vid avsvalnande, varför metylalkohol tillsattes så mycket, att lösningen vid rumstemperatur hölls klar. Härefter ställdes den i draghål, varvid efter 3—4 dygn långa, matt glänsande kristallnålar avskiljde sig. Dessa smälte efter ytterligare ett par omkristalliseringar vid 126—7°.

Analys: $0 \cdot 1536$ subst.: $0 \cdot 3933$ CO_2, $0 \cdot 1600$ H_2O
$C_{10}H_{20}O_2$ ber.: C 69,77, H 11,63
funnet: C 69,83, H 11,65.

Denna fasta substans var sålunda den rena glykolen. Den är luktlös, och smaken är milt bitter. Utbytet av kri-

stallinisk produkt och sålunda av ren glykol var något bättre i fall den alkaliska lösningen efter reduktion av kamfersyreester kokades något kortare tid. I varje händelse kunde endast små mängder av glykolen erhållas förutom att dess isolering från de övriga reduktionsprodukterna tager lång tid och är mödosam.

Överföring av glykolen uti sin inre anhydrid eller oxid.



Förrän ett avskiljande av den rena glykolen från reduktionsprodukten fåtts till stånd, gjordes flere försök att från denna erhålla den motsvarande oxiden. Reduktionsprodukten kokades med utspädd svavelsyra av olika styrka. Likaså löstes den uti koncentrerad svavelsyra under iskylning samt fick stå någon tid förrän vatten tillsattes. Icke i något fall kunde en bildning av oxiden iakttagas. Dess närvaro ger sig, som senare utrönts, lätt till känna genom den karaktäristiska lukten såväl som genom den utomordentligt stora flyktigheten. Slutligen lyckades det att överföra den rena glykolen uti oxiden sålunda, att den insmältes i bombrör med den 10 dubbla mängden av en 10 %-ig upplösning av torrt klorväte i absolut alkohol och upphettades ett par timmar till c:a 140°. Härvid överfördes all glykol uti oxiden. Ett försök att rena densamma genom destillation gick icke väl, ity att den stelnar så nära kokpunkten, att utloppsröret från destillationskolven icke kunde hållas öppet. Dess kokpunkt är något under 200° vid vanligt tryck. Oxiden renades sedan bäst så, att den infördes uti ett provrör vars nedre del sänktes

uti vatten av 90—100°. Efter en stund hade densamma sublimerat och avsatt sig på inre sidan av provrörets övre del. Kristallerna voro synnerligen vackra bladformade bildningar. Smältpunkten bestämdes till 175—176°, ehuru en del av innehållet i kapillarröret under bestämningens utförande sublimerade till övre delen.

Analys: 0·1252 subst.: 0·3572 CO_2, 0·1308 H_2O
$C_{10}H_{18}O$ ber.: C 77,82, H 11,80
funnet: » 77,81, » 11,69.

Oxiden har en om kamfer eller om en kamferlösning i matolja påminnande, synnerligen karaktäristisk lukt.

En del av den neutrala reduktionsprodukten sådan den erhölls direkte efter reduktion av kamfersyreestern insmältes likaledes i bombrör med *HCl*-haltig alkohol. Härvid erhölls en mindre mängd oxid, som lätt kunde avskiljas genom en sublimation i provrör såsom ovan omtalats. Resten var en tjock oljeartad produkt, som visade stark halogenreaktion. Vid omskakning av eterlösningen, då reaktionsprodukten isolerats från den *HCl*-haltiga lösningen, med soda-lösning upptog denna i mycket liten mängd en sur substans, som bildade ett i vatten ytterst svårlösligt natriumsalt, kristalliserande i kompakta sneda prismer. I utspädd saltsyra löstes dessa lätt för att åter vid tillsats av utspädd natronlut bildas på nytt. Detta skulle tyda på en α-oxisyra.

Försök att uppspjälka oxiden.

Inverkan av vatten. 0.5 gram av oxiden insmältes i bombrör jämte 5 gram vatten, varefter röret upphettades först ett par timmar till 150° och därpå c:a 1 timme till 180°. Efter utskakning med eter återvanns oxiden emellertid oförändrad.

Inverkan av koncentrerad saltsyra. 0.5 gram blandades i ett provrör med ren koncentrerad klorvätesyra och fick stå 1 timme vid rumstemperatur, samt därpå c:a $^1/_2$ timme vid 65°. Efter tillsats av vatten och extraktion med eter erhölls oxiden tillbaka.

Undersökning av den efter reduktion av kamfersyreester återvunna sura produkten.

Sedan den alkaliska lösningen, efter det extraktionen med eter av de neutrala reduktionsprodukterna slutförts, ansyrats, avskiljde sig en tjock oljig syra, som efter upptagning i eter och eterns avdunstning icke stelnade, ehuru den stod en lång tid i vakuumexsickator. Det var sålunda icke ren kamfersyra. Genom upphettning i vacuum till c:a 150° avgav den en kristallinisk substans, som efter kristallisering ur ligroin samt därpå följande sublimation smälte vid 213°. Substansen hade en starkt bitter smak och sublimerade i ormbunksblad liknande bildningar.

Analys: 0·1512 subst.: 0·3944 CO_2, 0·1294 H_2O
$C_{10}H_{16}O_6$ ber.: C 71,37, H 9,58
funnet: C 71,14, H 9,58.

Av analysen såväl som av smältpunkten framgår, att substansen måste vara kamfolid, som tidigare erhållits av Haller[1]) genom reduktion av kamfersyreanhydrid. Den kunde även lätt förtvålas och gav en tjock sirapslik syra, som om någon tid stelnade till kristaller, som smälte vid c:a 100°. Dessa kristaller hade en tydligt sur om oxisyror påminnande smak. Syran lämnades att stå ett par månader i exsickator och hade därefter fullständigt övergått till kamfolid.

Återstoden av den sura reduktionsprodukten, som upphettats i vakuum för att befrias från kamfolsyra, överfördes med metylsulfat i metylester. Denna kokade emellertid icke konstant och delades i två fraktioner

15 mm. I 142—143° (huvuddelen)
II 143—150° samt en återstod.

Analys av fr. I

0·1559 subst.: 0·3664 CO_2, 0·1266 H_2O
funnet: C 64·10, H 9·10.

[1]) Compt. rend. **130**. 376; Bull. soc. Chim. [3] 15, 984 (1896).

För kamfersyremetylester $C_{12}H_{20}O_4$ beräknas C 63,2 och H 8,8 %, varav framgår att syran måste hava innehållit ännu en tredje substans.

Vid en destillation av den sura reduktionsprodukten vid vanligt tryck under inledande av koldioxid gick till en början vatten och kamfolid över, varefter termometern steg till 290°, varest den förblev tills större delen gått över. Vid behandling med eter löstes en del, som visade sig vara kamfolid. Den i eter svårlösliga delen åter var ren kamfersyreanhydrid. Någon tredje produkt kunde icke observeras.

Reduktion av kamfolid med natrium och alkohol.

Reduktionen utfördes bäst sålunda, att kamfoliden löstes i absolut alkohol (2,5 gr löstes i 60 gr alkohol) och natrium (10 gr) tillfördes på en gång till den kokande lösningen. Blandningen hölls i livlig kokning under återloppskylare så länge tills större delen av natriummängden löst sig. Något alkohol tillfördes mot slutet. Därefter tillsattes c:a 50 gr vatten, och sedan all natrium gått i lösning drevs alkoholen över med vattenånga. Återstoden avkyldes och omskakades med eter. Eterlösningen, som torkats med vattenfritt natriumsulfat, kvarlämnade en avdunstningsåterstod på närmare 2 gr, som genast stelnade till en vit, fast massa. Den alkaliska lösningen ansyrades med svavelsyra i ett ringa överskott, varefter den sura lösningen kokades c:a ¼ timme, då en helt liten mängd kamfolid utföll.

Den neutrala reduktionsprodukten kristalliserades ur vatten. De erhållna kristallerna voro klara, kompakta prismer och smälte vid 137—138°.

Analys: 0·1516 subst.: 0·3879 CO_2, 0·1566 H_2O
$C_{10}H_{20}O_2$ ber.: C 69·77, H 11·63
funnit: » 69·79, » 11·56.

Här förelåg sålunda ren glykol. Uti varm benzol löste sig substansen även och lösningen blev vid avsvalning blå-

violett. Efter en tid avskiljde sig stjärnformade kristaller. Smältpunkten förändrades icke efter denna behandling.

0,5 gram av substansen insmältes i bombrör med 5 gr 12 %-ig HCl i etylalkohol samt upphettades 2 timmar till 150°. I kvantitativt utbyte erhölls den tidigare omnämnda och från reduktionsprodukten av kamfersyreester erhållna oxiden; såväl lukt, smältpunkt, utseende och den lätta sublimationsförmågan visade fullkomlig överensstämmelse med denna.

Jämte de kompakta sneda prismerna erhölls även, då vattenlösningen ytterligare fått indunsta, i liten mängd långa glänsande nålar, vilka efter ännu en omkristallisering ur vatten smälte vid 127°. Ett blandprov med den produkt, som erhållits från kamfersyreestern, gav ingen smältpunktsdepression.

Reduktion av kamfersyreanhydrid med natrium och amylalkohol.

Kamfersyreanhydrid (4 gr) löstes i amylalkohol (c:a 60 gr) och till den kokande lösningen fördes metalliskt natrium (10 gr). Sedan större delen av natriummetallen reagerat, tillfördes vatten och amylalkoholen avdrevs fullständigt med vattenånga. Den alkaliska lösningen omskakades därpå med eter. Eterlösningen lämnade en mycket ringa återstod, vilken löst i vatten avsatte liknande kristaller som huvudprodukten efter reduktion av kamfolid. Smältpunkten var 135—136°. En förorening av egendomlig lukt förefanns därjämte.

Den alkaliska lösningen ansyrades och kokades ½ timme. Efter omskakning med eter och eterlösningens noggranna omskakande med sodalösning erhölls en ringa mängd kamfolid. Vid ansyrande av sodalösningen erhölls en halvfast syra, som efter omkristallisering ur vatten visade sig vara kamfersyra.

Universitetets kemiska laboratorium.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 8.

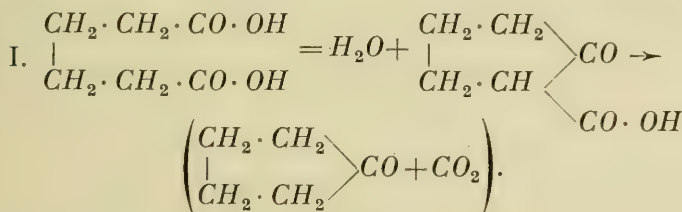
Kampfenonsäure und Kampfenolsäure.

Von

Ossian Aschan.

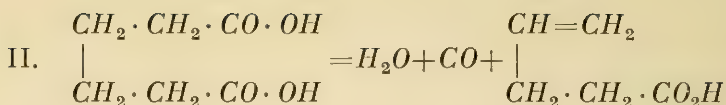
(Eingereicht den 16. Nov. 1914).

Vor einiger Zeit habe ich mitgeteilt [1]), dass die bei der Permanganat-Oxydation des Kampfens als Hauptprodukt entstehende Kampfensäure (Kampfenkampfersäure), $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, bei der trocknen Destillation ein Gemenge zweier Säuren, einer festen, sauerstoffhaltigen der Formel $C_9H_{13}O.CO_2H$, vom Schmelzp. 134°, und einer flüssigen sowie ungesättigten, einbasischen Säure, $C_8H_{13}.CO_2H$, liefert. Da die Kampfensäure eine ringsubstituierte Adipinsäure darstellt, so wurde von vorn herein die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass ihre Zersetzung derjenigen der letztgenannten ähnlich [2]) verlaufen würde:



[1]) Annalen der Chemie **383**, 58, 65 (1911).

[2]) Aschan, ibid. S. 59; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 1603 (1912).



Ein Unterschied würde allerdings bestehen, erstens darin, dass eine dritte Reaktion, die bei der Adipinsäure auftritt und dabei unter Kohlendioxydabspaltung normale Valeriansäure liefert, und zweitens, dass der bei der obigen Reaktion I. eingeklammerte Zerfall des primären Ketoproduktes bei der ringsubstituierten Adipinsäure ausgeblieben sind, für den Fall nämlich, dass auch hier tatsächlich eine β-Ketonsäure in der festen Säure $C_9\ H_{13}\ O\ .\ CO_2\ H$, vorliegen würde, was damals noch unentschieden war.

Die Weiterführung der Untersuchung über die vorerwähnten Säuren $C_9H_{13}O\ .\ CO_2H$ und $C_8H_{13}\ .\ CO_2H$, wurde wegen anderweitiger Beschäftigung erst im letzten Frühjahr wieder aufgenommen, und zunächst über die erstgenannte Säure folgendes ermittelt.

Ein beständiges Semikarbazon konnte diesmal, ebensowenig wie in der Annalenarbeit (loc. cit.) erhalten werden. Wahrscheinlich ist seine Bildung nur unter ganz bestimmten Kautelen möglich, oder es ist sehr unbeständig. Dagegen gelang es leicht, durch Einwirkung von Hydroxylamin ein Oxim von der Formel $C_9H_{13}(N\ .\ OH)\ .\ CO_2H$, zu gewinnen, und *war dadurch die Ketonnatur der ursprünglichen Säure bewiesen worden.*

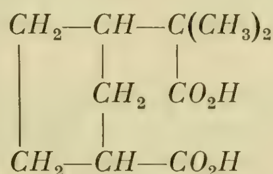
Bei den Versuchen, diese Säure durch Oxydation in einfachere Bruchstücke zu zerlegen, zeigte sie sich als eminent beständig. Alkalische Permanganatlösung war auch beim Kochen ohne Einwirkung. Konz. Salpetersäure (gleiche Teile gewöhnlicher (d = 1,42) und rauchender Säure) entwickelte mit der Säure während mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluss nur wenig rote Dämpfe und griff sie offenbar nur sehr langsam an. Dasselbe lehrte ein Versuch, bei dem die Ketonsäure (0,5 g) mit einer Lösung von Chromtrioxyd (1,1 g) in Eisessig (3 g) bis zur Grünfärbung etwa 3 Stunden lang erhitzt wurde. Nach Verdunsten des Eisessigs blieb ein Rückstand zurück, woraus auf Zusatz von Wasser ein fester

Körper erhalten wurde, der nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 134° schmolz und sich auch durch die Löslichkeit und Krystallform als mit dem Ausgangsmaterial identisch erwies.

Die auffallende Beständigkeit gegen oxydative Einflüsse liess vermuten, dass eine gesättigte Verbindung vorliegt, worin ausserdem die Ketogruppe zwischen zwei wenig angreifbaren Kohlenstoffsystemen gelegen ist.

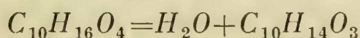
Aus den erhaltenen Resultaten liess sich schon eine bestimmte Ansicht über die Konstitution der Ketonsäure $C_9H_{13}O \cdot CO_2H$ herleiten. Da diese aber von der Struktur der Kamphensäure abhängig ist, so sei zunächst folgendes darüber hervorgehoben.

In einer Arbeit vom Jahre 1910 [1]) habe ich, auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Kamphensäure, für dieselbe die Formel



als die durch die damals bekannten Tatsachen am besten begründete aufgestellt. Später [2]) habe ich die Richtigkeit derselben auf Grund einiger weiterer Ergebnisse, die sich indes nicht als genügend begründet gezeigt haben, bezweifelt. Diese Formel wurde inzwischen von H i n t i k k a [3]) verteidigt und fast gleichzeitig durch eine interessante Synthese von P. L i p p [4]) ausser Zweifel gestellt.

Nachdem also die Struktur der Kampfensäure festgestellt worden ist, kämen für die untersuchte Ketonsäure zwei Formeln in Betracht. Die Wasserabspaltung, die bei der Bildung der letzteren Säure gemäss der Formel



$$C_{10}H_{16}O_4 = H_2O + C_{10}H_{14}O_3$$

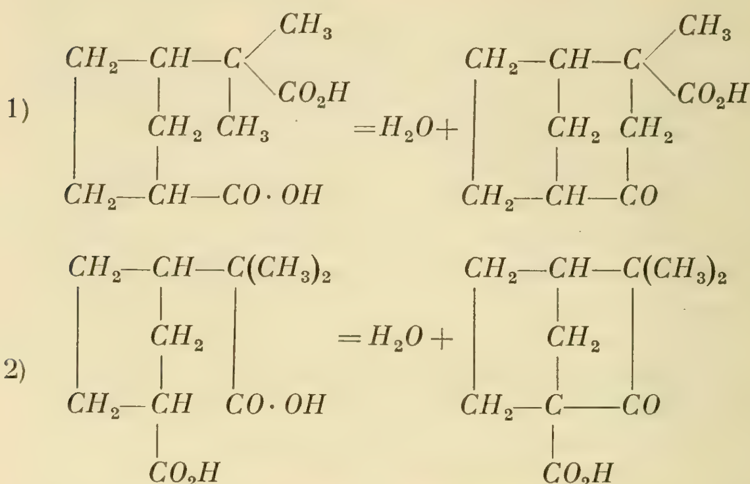
[1]) Annalen der Chemie **375**, 346 (1910).

[2]) Annalen d. Chemie **398**, 303 (1913).

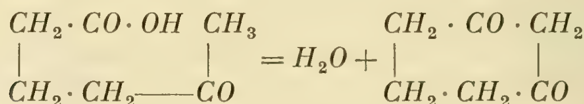
[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **47**, 512 (1914).

[4]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **47**, 871 (1914).

geschieht, könnte entweder nach der Gleichung 1) oder 2) stattfinden:



Für eine Wasserabspaltung nach der Gleichung 1) giebt es bekanntlich mehrere Analogien [1]. Das einfachste Beispiel liegt in der Bildung von Dihydroresorcin aus Acetylbuttersäure [2] vor:



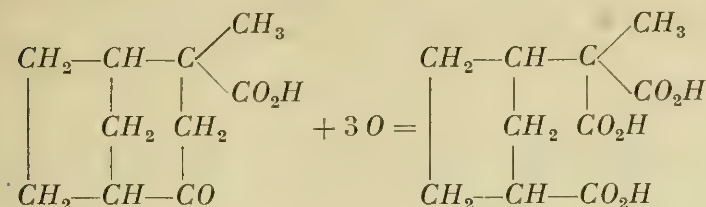
Die Gleichung 2 stellt dagegen den für die vorliegende ringsubstituierte Adipinsäure analogen Vorgang dar, welcher der nach der vorerwähnten Schema I. erläuterten Wasserabspaltung aus Adipinsäure entspricht.

Zwischen den beiden Formeln für die Säure $C_{10}H_{14}O_3$ entscheidet ihre oben erläuterte grosse Beständigkeit gegen Oxydation. Ein nach Gleichung 1) gebildeter Körper müsste

[1] Vergl. Aschan, Chemie der alicylischen Verbindungen, S. 413 ff. (1905).

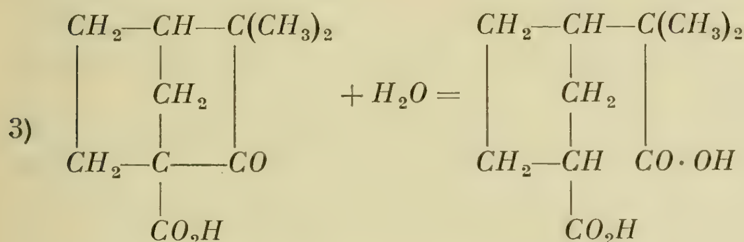
[2] Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2348 (1894). Ann. d. Chemie **294**, 269 (1897).

nämlich dabei unter Bildung einer dreibasischen alicyklischen Säure aufgespalten werden:



Ausserdem hätte der Ester einer Säure, die die Gruppierung — $CH_2 . CO$ — enthält, mit Benzaldehyd eine Benzyliden-verbindung, — $C(:CH . C_6H_5). CO$ —, bilden müssen; ein daraufhin gerichteter Versuch fiel indes negativ aus.

Wenn aber die Säure $C_{10}H_{14}O_3$ die ihr in der Gleichung 2) beigelegte Struktur besitzt, so ist es wahrscheinlich, dass sie sich durch Alkalien wieder in Kampfensäure hydrolytisch aufspalten müsste:



Tatsächlich gelingt es, wenn man die Säure mit Natrium-alkoholat im Rohr auf 180—200° erhitzt, diesen Vorgang zu verwirklichen, indem die Alkohollösung nach 5-stündigem Erhitzen mit Krystallen des in dem Lösungsmittel schwer-löslichen Natriumsalzes der Kampfensäure erfüllt ist.

Damit war also die obige Formel 3) für die Säure bewiesen. Ich nenne letztere *Kampfenonsäure.* Sie ist, wie ersichtlich, eine α-Carbonsäure des Kampfenilons. Dass bicyklische β-Ketonsäuren von dieser Konstitution im Vergleich mit den aliphatischen und monocyklischen β-Ketonsäuren sehr be-ständig sind, scheint allgemein der Fall zu sein. So ist die

ähnlich konstituierte Ketopinsäure, welche mit unserer Kampfenonsäure isomer ist, ebenfalls in der Hitze beständig, obwohl sie, wie Komppa neulich nachgewiesen hat [1]), eine bicyklische β-Ketokarbonsäure darstellt.

Die den obigen Resultate entsprechenden Versuche waren am 10. Juni von meinem Mitarbeiter, Herrn Stud. William Forsman, beendigt. Wegen der Sommerferien wurde die Arbeit vertagt und sollte sie im Herbst durch Reduktionsversuche, welche die Darstellung der unbekannten, entsprechenden *Kampfenolsäure*, $C_9H_{14}(OH) . CO_2H$, bezweckten, ergänzt werden.

In einer im Juni eingereichten Arbeit [2]) hat Hintikka, welcher sich auch mit diesen von mir entdeckten Säuren beschäftigt hat, ein Phenylhydrazon der Kampfenonsäure dargestellt und somit ebenfalls ihre Ketonnatur bestätigt. Ferner hat er sie mittels Kali sowie mit alkoholischem und metylalkoholischem Natron zu Kampfensäure aufgespalten, also etwa in gleicher Weise, wie ich oben angegeben habe. Natürlich kommt er dann zu derselben Formel für die Camphenonsäure, die ich oben hergeleitet habe.

Auch über die ungesättigte Säure, $C_8H_{13} . CO_2H$, welche ich bei der trocknen Destillation der Kamphensäure erhalten habe (s. die Einleitung) und die ich vorläufig *Kamphenlauronolsäure* nennen möchte, ist von Herrn Hintikka eine Untersuchung ausgeführt worden. Wie ich in meiner Abhandlung [3]) über das Verhalten der höheren Säuren der Oxalsäurereihe dargelegt habe, findet die Bildung der ungesättigten Monokarbonsäuren unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Wasser statt. Von der als cyklische Adipinsäure erkannten Kamphensäure [4]) ist dabei, je nachdem das eine oder andere Karboxyl in Mitleidenschaft gezogen wird, folgende Formen zu erwarten:

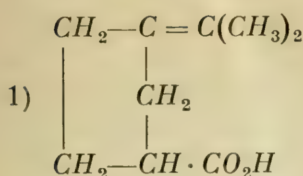
---

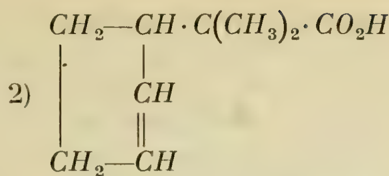
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 1536 (1911).

[2]) Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A. Tom. VI. N:o 3.

[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **45**, 1603 (1912).

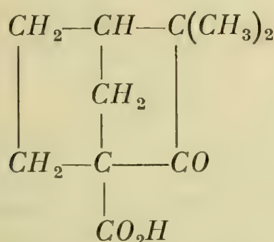
[4]) Aschan, Annalen d. Chemie **375**, 346 (1910).

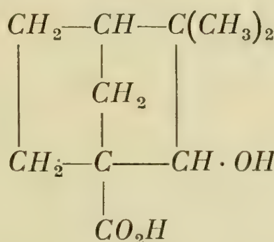




die Herr Hintikka auch in betracht zieht. Er findet aus seiner Untersuchung, dass die Formel 1) wahrscheinlicher ist.

Wie oben angegeben, war die Reduktion der Kampfenonsäure zu der entsprechenden Alkoholsäure, die ich *Kampfenolsäure* nennen möchte, in Frage gestellt:





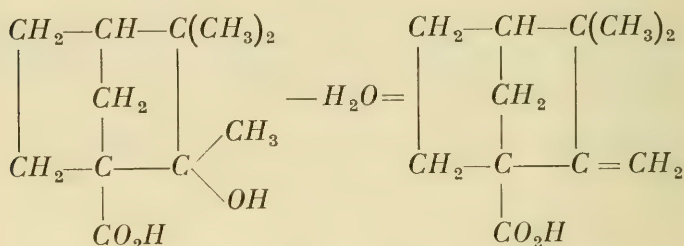
Dies gelingt nur schwierig mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur, leichter mit Natrium und Alkohol beim Kochen, jedoch spaltet sich dabei die Kampfenonsäure z. T. in oben (S. 5) erläuterter Weise zu Kampfensäure auf, weshalb eine quantitative Ausbeute nicht erreicht wird.

Die Kampfenolsäure bildet grosse monokline Krystalle, die bei 99—100° schmelzen. Das Natriumsalz ist in Wasser schwerlöslich und dient zur Reindarstellung der Säure, die grosse Neigung hat, ölig auszufallen und schwierig fest zu werden.

Um weitere unliebsame Kollisionen zu vermeiden, gebe ich schon hier an, in welcher Richtung die weitere Untersuchung der Kampfenonsäure und Kampfenlauronolsäure stattfinden soll, die ich mir nochmals vorbehalte, beson-

ders weil die betreffenden Versuche schon in Gang gesetzt worden sind.

Aus der schon dargestellten Kampfenonsäureäthylester (s. den experimentellen Teil) beabsichtige ich mittels der Grignard'schen Reaktion, durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid, -äthyljodid etc., die entsprechenden tertiären Alkohole des Carbonsäureesters darzustellen. Von diesen beansprucht besonders das Methylcarbinol Interesse, weil daraus durch Wasserabspaltung die Carbonsäure des Kampfens möglicherweise enstehen würde:



Ferner soll die Wasserabspaltung aus der Kampfenolsäure bezw. die Clorwasserstoffabspaltung aus einem in entsprechender Weise chlorierten Derivat, das unter Ersatz des Hydroxyls gegen Halogen entstehen würde, studiert werden. Auch das Oxim der Kamphenonsäure soll als Ausgangsmaterial für weitere Arbeiten angewandt werden usw.

Was die Camphenlauronolsäure betrifft, habe ich das Studium der Halogen- und Halogenwasserstoffaddition an dieselbe sowie den oxydativen und hydrolytischen Abbau derselben (event. Abspaltung der Isopropylgruppe) teils schon angefangen, teils in Frage gestellt. Ich behalte mir daher diese Gebiete ausdrücklich vor.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Kamphenonsäure.

In der frühern Publikation [1]) wurde die Kampfensäure ohne weiteres destilliert. Obwohl die Operation in einem Strom von Kohlendioxyd ausgeführt wurde, war die Ausbeute ziemlich mangelhaft, indem Verharzung und zuweilen auch Dunkelfärbung eintrat. Eine bessere Ausbeute an Kamphenonsäure, die in dem Falle als überwiegendes Hauptprodukt auftritt, wurde in der Weise erzielt, dass man erst die Kampfensäure mit Essigsäureanhydrid erhitzte und dann das acetylierte Produkt destillierte, welches keine Kampfensäure mehr, sondern eine in Sodalösung in der kälte unlösliche Verbindung darstellte, die etwas kautschukartig zähe war. Offenbar liegt hier ein Doppelanhydrid mit Essigsäure vor. Es wurde in folgender Weise verfahren.

1 Mol Kampfensäure (50 g) wurde mit etwas mehr als 2 Molen Acetanhydrid (72 g) 6 Stunden lang unter einem Steigrohr zum Kochen erhitzt und nachher im CO_2-Strom bei gewöhnlichen Druck destilliert. Bis etwa 150° ging ein Gemenge von Essigsäure und Acetanhydrid, bei etwa 200° eine kleinere Menge eines grünlichen Öles, das noch nicht untersucht worden ist, über. Die Ketonsäure destillierte oberhalb 300° und fast vollständig bei ihrem Siedepunkt 310° unzersetzt sowie fast farblos, nebenbei gingen ausserdem weitere Mengen eines Neutralöles von unbekannter Zusammensetzung über. Es wurde eine Rohausbeute an Kampfenonsäure von $37{,}_5$ g (etwa 80 % der theoretischen Ausbeute) erhalten.

Zur Reinigung wurde die Säure in Soda aufgenommen und die mit Äther ausgeschüttelte, farblose Lösung mit verd. Schwefelsäure krystallinisch ausgefällt. Der Schmelzpunkt derselben war nach dem Trocknen 124°. Nach Auflösen in wenig warmem Benzol und Zusatz von Ligroin, worin sie fast unlöslich ist, und event. Wiederholung der Operation

---

[1]) Annalen der Chemie **383**, 65 (1911).

wurde die Kamphenonsäure in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 134° schmelzen. Sie ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in grossen rhomboedrischen Blättchen aus. Sonst ist sie in den meisten organischen Solventien leicht löslich.

Ein Versuch, bei der Darstellung der Säure zunächst die Essigsäure bezw. deren Anhydrid bei gewöhnlichem Druck zu abdestillieren, aber die weitere Destillation bei 30 mm auszuführen, lieferte viel ölige Produkte, vielleicht aus nur teilweise zersetzten Doppelanhydrid (?) bestehend. Aus den Produkten wurde nur eine niedrig schmelzende Ketonsäure erhalten. Es empfiehlt sich also nicht, diese Arbeitsweise anzuwenden.

Zur Kontrolle wurde die Säure nochmals analysiert.

0,2115 g Substanz gaben 0,5087 g CO_2 und 0,1468 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:	C 65,93 %,	H 7,70 %.
Gefunden:	» 65,59 » ,	» 7,76 » .

Die Resultate der Oxydation mit Kaliumpermanganat, konz. Salpetersäure sowie Chromsäure-Eisessig wurden schon im theoretischen Teil kurz erörtert. Die Säure zeigte sich in allen Fällen als sehr wiederstandsfähig.

2. *Das Oxim der Champhenonsäure*, $C_9H_{13}(N.OH) . CO_2H$.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt leicht in folgender Weise. 2 Teile Ketonsäure werden in genau 2 Äquiv. in Wasser gelöster Soda (1,2 Teile) aufgelöst, 1 Äquiv. Hydroxylaminchlorhydrat (0,8 Teile) zugegeben und nachher 4 Stunden lang im Wasserbade bei 50—60° erhitzt. Der auf Zusatz von genau 1 Äquiv. Salzsäure erhaltene Fällung wird abgesaugt; sie wog nach dem Trocknen reichlich 2 Teile. Der Schmelzpunkt der rohen Verbindung lag bei 166°. Sie wurde aus viel kochendem Benzol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisiert und schmolz nachher in reinem Zustande bei 173°.

Da die Krystalle an der Luft verwitterten, wurden 0,1601 g derselben auf 100° erhitzt, wobei sie tatsächlich einen flüchtigen Substanz verlierten. Jedoch entspricht dieser 0,0301 g betragende Verlust bei der schon etwas verwitterten Substanz nur 18,80 %, wogegen sich 1 Mol Benzol als Krystallbenzol in $C_{10}H_{15}NO_3$ auf 28,2 % berechnet. Der Schmelzpunkt wurde durch das Austreiben des Krystallbenzols nicht verändert.

Die Analyse der entbenzolierten Oximsäure ergab folgendes

0,1219 g Substanz gaben 0,2717 g CO_2 uud 0,0852 g H_2O;
0,1421 » » » 8,8 cm³ N, das über 40-prozentige Kalilauge aufgenommen, bei 21° und 767 mm gemessen wurde:

Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_3$:	C 60,61 %,	H 7,57 %,	N 7,07 %.
Gefunden:	» 60,78 » ,	» 7,77 » ,	» 7,33 » .

Um festzustellen, ob das Oxim der Kamphenonsäure tatsächlich vorlag, wurden 0,4 g desselben mit 12 cm³ 20-prozentiger Salzsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nachher wurde die Lösung mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Knochenkohle entfärbt, und der nach Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt schmolz bei 132°, und der Schmelzpunkt wurde durch Zumischen von Kamphenonsäure nicht erniedrigt. Folglich war die letztgenannte Säure bei der hydrolytischen Spaltung zurückgebildet worden.

3. *Aufspaltung der Kamphenonsäure zu Kamphensäure.*

Unter Hinweis auf die in der Einleitung dargelegten theoretischen Bedeutung dieser Reaktion für die Aufklärung der Konstitution der Kamphenonsäure, sei hier nur der Gang der Aufspaltung beschrieben.

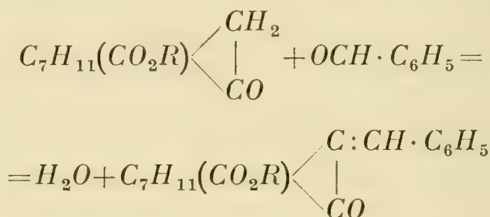
1 g der Ketonsäure wurde in Alkohol gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 2,1 Äquiv. Na in 96 % Alkohol in

ein Druckrohr eingeführt. Eine Trübung wurde in der Kälte erst nach 12 Stunden beobachtet. Ungeachtet dessen wurde das Rohr nachher 5 Stunden auf 180—200° erhitzt. Das als Krystallkruste an der Rohrenwand abgeschiedene Produkt stellte ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz dar, das mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst wurde. Der auf Zusatz von Salzsäure abgeschiedene Säure wurde aus 9-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Sie glich völlig der Kampfensäure und schmolz, auch mit fertiger Kamphensäure gemischt, bei 134—135°. Ein Gemenge mit Kamphenonsäure schmolz dagegen schon bei 111°.

0,0861 g der erhaltenen Säure brauchte beim Titrieren 3,8 cm³ *NaOH*-Lösung (Titer 8,497 mg) statt 3,82 cm³, was berechnet wurde.

Es lag folglich Kamphensäure vor.

Äthylester der Camphenonsäure. Dieser wurde dargestellt, um nachweisen zu können, ob die Atomgruppierung — CH_2. CO — in der entsprechenden Säure vorhanden ist, in welchem Falle der Ester mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung nach der Gleichung



$$C_7H_{11}(CO_2R)\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix} + OCH\cdot C_6H_5 =$$

$$= H_2O + C_7H_{11}(CO_2R)\langle\begin{matrix}C:CH\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$$

geben müsste.

Zur Darstellung des Esters wurden 3 g der Säure mit der 10-fachen Alkoholmenge, welche 3 % *HCl* enthielt, 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Ester mit einer gesättigten Natriumchloridlösung ölig abgeschieden und in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Soda ausgeschüttelt, mit Wasser 3-mal gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben 2,56 g Rohester (74 %) zurück. 4 g Ester aus zwei Portionen wurden in Vakuum bei 14—15 mm Druck destilliert, wobei 2,50 g vom Siede-

punkt 142—143° übergingen. Die Ausbente war folglich gut. Irgend eine andere Verbindung ging nicht bei der Destillation über. Die Analyse ergab:

0,1796 g Substanz geben 0,4504 g CO_2 unn 0,1370 g H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$:	C	68,57 %,	H	8,57 %.
Gefunden:	»	68,39 »,	»	8,48 ».

Zur Nachweis der Gruppe — $CH_2 . CO$ — wurde 1 g des Esters mit etwa 1 Mol entsäuertem, frisch destilliertem Benzaldehyd (0,505 g) sowie 2 Tropfen Piperidin und einige Tropfen absol. Alkohol versetzt, und das Gemenge 3—4 Stunden lang in eine Eis-Kochsalzmischung und weitere 24 Stunden in Eiswasser sowie zwei Tage bei gewöhnlicher Wärme stehen gelassen. Nach Entfernen des Piperidins durch Schütteln des in Äther aufgenommenen öligen Produktes mit verd. Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Calciumchlorid sowie Verdunsten des Äthers, wurde der Rückstand im Vakuum vollständig entäthert und nachher in eine Kältemischung gestellt. Dabei entstand jedoch keine feste Abscheidung. Nun wurde der Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Sowohl das Destillat wie der Rückstand wurde auf dem Wasserbade verdunstet. Dabei blieben winzige Mengen fester, in Natronlange leicht löslicher Substanz (wahrscheinlich Benzoesäure) zurück. Kein festes Kondensationsprodukt war entstanden, und folglich lag die Gruppierung — $CH_2 . CO$ — nicht vor.

4. *Darstellung der Kampfenolsäure,* $C_9H_{14}(OH) . CO_2H$.

Bei der Einwirkung von *Na*-Amalgam auf 0,5 in Wasser aufgelöster Kampfenonsäure findet nur eine unbedeutende Reaktion statt. Später wurde Kohlendioxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet. Nach etwa 1-tägiger Einwirkung wurde die Lösung fast neutralisiert. Äther nahm daraus fast nichts auf. Aus der Wasserlösung wurde die Säure mit verd. Schwefelsäure abgeschieden. Es zeigte sich jedoch, durch den Schmelzpunkt des Produktes für sich sowie

nach dem Mischen mit Kampfenonsäure, dass nur die als Ausgangsmaterial angewandte Säure zurückerhalten wurde.

Dagegen gelang die Reduktion unter Anwendung von Natrium und Alkohol.

8 g Kampfenonsäure wurden in etwas frisch über Natrium destillierten absoluten Alkohol gelöst, und die heisse Lösung in eine mit Kühler versehenen Retorte eingeführt, worin kochender absoluter Alkohol auf 10,4 g Natrium (3,4 g die berechnete Menge) einwirkte. Als die Einwirkung nachliess, wurde eine weitere Menge kochenden absoluten Alkohols zugegeben. Von dem Alkohol wurde in Allem 210 cm^3 angewandt. Nach beendigter Reaktion hatte sich ein schwerlöslicher Niederschlag gebildet, der wahrscheinlich aus durch Aufspaltung entstandener Kampfensäure bestand (vergl. S. 5), nämlich daraus zu schliessen, dass diese Säure später bei der Vorarbeitung aufgefunden wurde. Bei erneuten Darstellungen wäre also dieser Niederschlag sogleich abzufiltrieren, wodurch die Kampfenolsäure von anfang an reiner erhalten würde. Diesmal wurde aber Wasser zugesetzt, wobei sich die Fällung auflöste, der Alkohol grösstenteils abdestilliert, nachher wurde neues Wasser zugesetzt und weiter destilliert, bis die Temperatur auf 100° stieg. Die restierende Lösung wurde mit Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert, wobei sich das schwerlösliche Natriumsalz der Kampfenolsäure nach einiger Zeit abschied, das 3,2 g wog. Aus dem Filtrat wurde die Säure in Gegenwart von Äther mittels Schwefelsäure vorsichtig befreit und nach jedem Zusatz durch Umschütteln in den Äther aufgenommen. Der mit Wasser gewaschene Ätherlösung wurde auf dem Wasserbade verdunstet, wobei 5,88 g einer öligen Säure zurückblieb, die erst nach ein Paar Tagen teilweise krystallisierte. Sie bestand daher aus ein Gemenge. Um eine Trennung herbeizuführen, wurde sie bei gewöhnlicher Temperatur mit starker Sodalösung bis zur alkalischer Reaktion behandelt. Hierbei schied sich eine neue Menge (3,13) des schwer löslichen, in kleinen Blättchen krystallisierenden Natriumsalzes der Kampfenolsäure aus. Aus dem Filtrat wurde eine feste Säure (2,07 g) erhalten, die sich umkrystallisiert als Kampfensäure

erwies. Mit reiner Kampfensäure gemischt blieb der erhaltene Schmelzpunkt 132° unverändert. Es wurde in dieser Weise die schon oben erwähnte Tatsache bestätigt, dass sich ein Teil der Kampfenonsäure auch bei der Reduktion in Kampfensäure aufspaltet.

Das schwerlösliche Natriumsalz, das für die Reindarstellung nochmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert wurde, wurde in Wasser aufgeschlämmt die Lösung in einem Scheidetrichter, mit Äther überschichtet, und die Säure unter Umschütteln damit mittels Schwefelsäure abgeschieden. Nach Verdunsten des Äthers wurde die feste Säure in der Weise umkrystallisiert, dass man sie in wenig heissem Wasser auflöste, die trübe Lösung beim Erhalten mit tropfenweise zugesetztem Methylalkohol bis auf einigen kleinen Öltropfen auflöste, nachher filtrierte und dann in einem Abzug stehen liess. Dabei wurde der Methylalkohol sowie ein Teil des Wassers verdunstet; die sonst oft ölig ausfallende und daher nur schwierig rein darstellbare Kampfenolsäure schied sich nun in grossen prachtvollen, monoklinen Krystallen ab, die sich als wasserfrei zeigten und bei 99—100° schmolzen. Auch durch Auflösen in wenig Eisessig und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser kann man sie sogleich krystallisiert erhalten, die Lösung bleibt aber oft trübe, und die Säure schmilzt bei 99° statt bei 100°.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1542 g Substanz gaben 0,3674 g CO_2 und 0,1183 H_2O.
Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$: C 65,02 %; H 8,70 %.
Gefunden: » 64,98 »; » 8,53 ».

Beim Titrieren entspricht eine Menge von 0,0603 g der Säure 1,57 cm³ einer Natronlauge vom Titer 8,518 mg. Berechnet 1,540 cm³. Die erhaltene Säure ist daher einbasisch.

Die Kampfenolsäure wird von Acetylchlorid verändert. Das Produkt wurde aus Methylalkohol ausgespritzt; die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 85°. Die kleine Menge liess nicht entschèiden, was hierbei entstanden war, und ob der Körper rein ist.

Bei der Behandlung mit 80 % Schwefelsäure im Wasserbade wird die Lösung in etwa 10 Minuten dunkel. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Produkt aus, deren Untersuchung noch aussteht.

In der rohen nach der S. 9 beschriebenen, ergiebigeren Darstellung erhaltene Kamphenonsäure sind einige Nebenprodukte enthalten, die beim Umkrystallisieren der Säure in der Benzol bezw. Petroläther-haltigen Mutterlange verblieben. Das nach der Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene Rückstand ist ölig, besteht jedoch zum erheblichen Teil aus Kamphenonsäure, u. A. mit kleine Mengen einer ungesättigten Säure vermengt. Ob diese aus der oben (S. 6) erwähnten Kampfenlauronolsäure besteht, ist noch nicht ermittelt worden.

Der ölige Rückstand enthält ausserdem eine gesättigte einbasische Säure, deren Zusammensetzung aus der folgenden Analyse hervorgeht:
0,1265 g wasserfreier Substanz gaben 0,3064 g CO_2 und 0,0874 g H_2O;

0,1265 g wasserfreie Substanz gaben 0,3064 g CO_2 und 0,0874 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$: $C = 65{,}93$ %; $H = 7{,}70$ %.
Gefunden: $C = 66{,}06$ » ; $H = 7{,}68$ » .

Sie hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Kampfenonsäure. Die Säure ist im Wasser etwas löslich und krystallisiert im langen glänzenden Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das im Vakuum über Kalk entweicht. Die Säure schmilzt krystallwasserhaltig bei 69—70°, in verwittertem Zustande erst bei 104—105°.

Die Untersuchung dieser Säure wird vorbehalten. Soweit vorläufige Versuche ergeben haben, dürfte sie *die eine optisch aktive Komponente* der racemischen, obigen Kampfenonsäure (Schmp. 134°) darstellen.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 9.

Intensitetsförhållandena hos vätets serielinjer vid Stark-effekten

av

HARALD LUNELUND.

I en nyligen publicerad uppsats [1]) redogjorde jag för några resultat beträffande intensitetsförhållandena hos de elektriska komponenterna av H_β, H_γ och H_δ, vunna vid en undersökning, som jag senaste sommar utförde å professor J. Stark's laboratorium i Aachen. Däri påvisades, att förhållandet mellan intensiteterna hos de yttre komponenterna beror av katodfallet, d. v. s. av kanalstrålarnas hastighet, i det förhållandet I_l/I_k (där I_l betecknar intensiteten hos komponenten med större, I_k intensiteten hos komponenten med mindre våglängd) växer, då katodfallet ökas. Vidare konstaterades, att förhållandet mellan intensiteterna av tvänne komponenter, den ena med större, den andra med mindre våglängd än den icke sönderdelade linjen, men med samma ordningsnummer i komponentsystemet avtager utifrån mot

[1]) Harald Lunelund, Undersökning av intensitetsförhållandena hos de vid elektrisk sönderdelning av H_β, H_γ och H_δ uppkommande komponenterna, Öfvers. af Finska Vet.-Soc. Förh. Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 5.

mitten och närmar sig gränsvärdet 1. Ovanstående två lagar gälla både för de parallellt med det elektriska fältet svängande p-komponenterna och för de vinkelrätt däremot svängande s-komponenterna.

Redan tidigare hade Stark [1]) iakttagit, att förhållandet mellan intensiteterna av de yttre komponenterna hos några heliumlinjer förändras med den elektriska fältstyrkan. Denna egendomlighet är utmärkande för Stark-effekten. Vid en normal Zeeman-triplett har någon föränderlighet med den magnetiska fältstyrkan hittills icke observerats.

Ökas styrkan av det elektriska fältet till mer än c:a 10000 volt $\times$ cm^{-1}, så försvinner ovannämnda intensitetsdissymmetri småningom, men i stället uppträder hos vätets serielinjer ett annat anmärkningsvärt fenomen. Om man låter vätekanalstrålar i ren vätgas gå i fältets riktning, äro enligt J. Stark [2]) de parallellt med och vinkelrätt mot fältet svängande p och s-komponenterna med större våglängd intensivare än motsvarande komponenter med mindre våglängd. Kommuteras fältet, förändras även intensitetsförhållandet, i det enligt undersökningar av J. Stark och H. Kirschbaum [3]) samt H. Wilsar [4]) vid motriktat fält de mot violett förskjutna komponenterna äro intensivast.

I mycket starka elektriska fält sönderdelas, såsom J. Stark och H. Kirschbaum [5]) påvisat, vätets serielinjer i ett mycket stort antal komponenter (Feinzerlegung), varvid hos p-komponenterna intensiteten över huvud avtar utifrån inåt i komponent-systemet, medan intensitetsgången hos s-komponenterna är mindre regelbunden och snarare visar ett motsatt förhållande.

I föreliggande uppsats skola ovannämnda intensitetsförhållanden skärskådas från atom- och elektronteorins ståndpunkt. För detta ändamål är det nödvändigt att först

---

[1]) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. *43*. p. 999. 1914.

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. *43*. p. 972. 1914.

[3]) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. *43*. p. 1006. 1914.

[4]) H. Wilsar, Gött. Nachr. 1914.

[5]) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, p. 53. S. Hirzel, 1914.

anföra sifferuppgifter om komponenternas intensitetsförhållanden.

§ 2. *Hittills vunna resultat.*

Sönderdelningen av H_β, H_γ och H_δ i ett starkt elektriskt fält är enligt J. Stark[1]) följande.

Tabell I.

H_β. *Fältstyrka 74000 volt × cm⁻¹.*

Komponent	Komponent-nummer	Avstånd från mitten i Å	Svärtning	Anmärkningar
p-komponenter	5	11,9	1,63	måhända ytterligare uppdelbar.
	4	9,6	1,40	
	3	7,2	1,00	
	2	4,9	0,26	
	+ 1	+ 2,4	0,22	
	0	0	0,10	
	— 1	— 2,4	0,16	
	2	4,8	0,36	
	3	7,2	1,12	
	4	9,6	1,73	
	5	10,6	1,88	måhända ytterligare uppdelbar.
s-komponenter	5	14,4	0,21	} osäker.
	4	11,9	0,34	
	3	7,3	1,64	
	2	5,8	2,03	
	+ 1	+ 2,5	1,08	
	0	0	0,62	
	— 1	— 2,5	1,08	
	2	5,0	2,03	
	3	7,4	1,78	
	4	12,1	0,45	} osäker.
	5	14,6	0,25	

[1]) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, p. 45. S. Hirzel, 1914.

Tabell II.

H_γ. Fältstyrka 74000 volt × cm^{-1}.

Komponent	Komponent-nummer	Avstånd från mitten i Å	Svärtning	Anmärkningar
p-komponenter	6	16,8	1,76	
	5	14,2	1,56	
	4	11,4	0,67	
	3	8,1	0,19	osäker.
	2	3,7	0,58	
	+ 1	+ 2,0	0,58	
	0	0	0,33	osäker.
	— 1	— 2,1	0,58	
	2	4,7	0,52	
	3	8,1	0,27	osäker.
	4	11,1	0,91	
	5	14,3	1,70	
	6	17,2	1,78	
s-komponenter	6	19,1	0,49	osäker.
	5			störd av en *Hg*-linje.
	4	12,3	1,90	
	3	9,5	1,70	
	2	6,5	0,74	
	+ 1	2,8	1,56	
	0	0	2,18	sannolikt ytterligare uppdelbar.
	— 1	— 2,9	1,56	
	2	6,5	0,76	
	3	9,5	1,78	
	4	12,3	1,88	
	5	15,6	1,51	} osäker.
	6	18,9	1,51	

Tabell III.

H_δ. *Fältstyrka 74000 volt* $\times$ *cm*$^{-1}$.

Komponent	Komponentnummer	Avstånd från mitten i Å	Svärtning	Anmärkningar
p-komponenter	7	21,9	1,80	
	6	18,8	1,42	
	5	16,3	0,80	
	4	13,0	0,71	
	3	9,8	0,93	
	2	6,4	0,85	
	+ 1	+ 3,5	0,67	
	— 1	— 3,7	0,67	
	2	6,1	0,81	
	3	9,1	1,01	
	4	12,8	0,92	
	5	15,8	0,71	
	6	18,9	1,37	
	7	21,9	2,00	
s-komponenter	8	22,2	0,73	} osäker.
	7	19,5	0,89	} osäker.
	6	15,9	1,30	
	5	14,0	1,12	
	4	10,7	0,71	
	3	7,8	1,23	
	2	4,8	1,52	
	+ 1	+ 1,8	0,92	
	— 1	— 1,4	0,89	
	2	4,4	1,52	
	3	7,6	1,22	
	4	10,7	0,60	
	5	13,6	1,14	
	6	17,3	1,30	
	7	19,4	0,85	} osäker.
	8	23,2	0,67	} osäker.

I nedanstående figurer äro komponenternas resp. avstånd i Ångström avsatta som abskissor, motsvarande svärtningar som ordinator. Osäkra komponenter äro utmärkta med ett frågetecken.

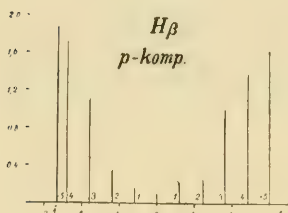


Fig. 1 a.

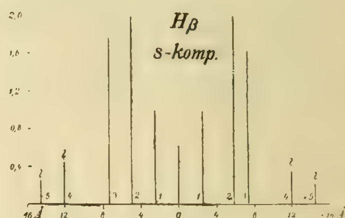


Fig. 1 b.

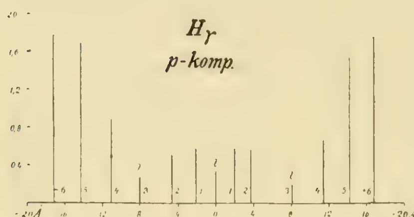


Fig. 2 a.

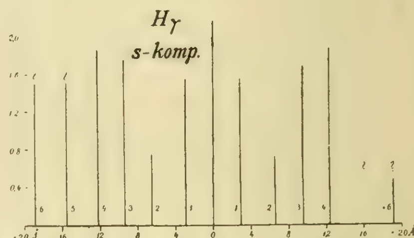


Fig. 2 b.

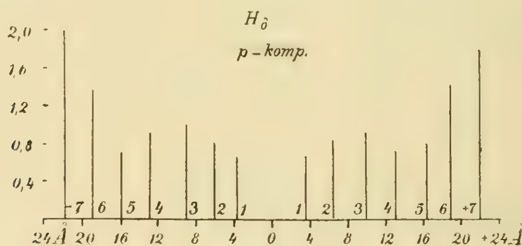


Fig. 3 a.

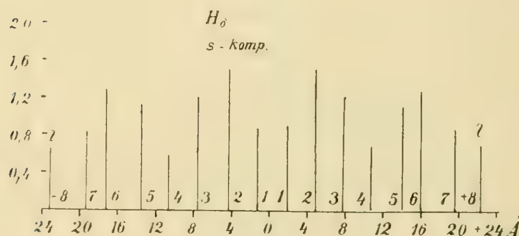


Fig. 3 b.

Såsom av fig. 1, 2 och 3 framgår, äro de många komponenterna, 11 p- och 11 (7) s-komponenter hos H_β, 13 (10) p- och 13 (9) s-komponenter hos H_γ, 14 p- och 16 (14) s-komponenter hos H_δ, nästan symmetriskt anordnade på båda sidor om mittellinjen. Dock framträder symmetrin ej fullt lika väl här som då man i likhet med professor J. Stark[1]) som ordinator uppritar medeltalet av svärtningarna för motsvarande komponenter med större och mindre våglängd än den icke sönderdelade linjen. Över huvud avtar intensiteten hos p-komponenterna utifrån mot mitten, medan intensiteten hos s-komponenterna visar en mindre regelbunden gång och snarare avtar från mitten utåt. Det förefaller ej osannolikt att man med tillhjälp av starkare dispergerande apparater framdeles kommer att upptäcka ett ännu större antal komponenter.

Tabellerna IV, V, VI, VII och VIII lämna en översikt av mina mätningar av svärtningsdifferenserna (S_l–S_k) och intensitetsförhållandena I_l/I_k hos komponenter med större och mindre våglängd än den osönderdelade linjen, utförda vid olika katodfall och i olika starka fält.

Tabell IV.

Fältstyrka 18000 volt $\times$ cm^{-1}.

Linje	Komponent	Katodfall 2500 volt		Katodfall 7300 volt	
		Svärtnings-diff. S_l-S_k	Intens.förh. I_l/I_k	Svärtnings-diff. S_l-S_k	Intens.förh. I_l/I_k
H_β	p	0,313	1,63	0,377	1,80
	s	0,130	1,23	0,170	1,30
H_γ	p	0,297	1,59	0,383	1,82
	s	0,177	1,32	0,216	1,40
H_δ	p			0,433	1,97
	s			0,140	1,24

[1]) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse, p. 57.

Tabell V.

Fältstyrka 15000 volt × cm⁻¹.

Linje	Komponent	Katodfall 2300 volt		Katodfall 4800 volt		Katodfall 8000 volt	
		$S_l - S_k$	I_l/I_k	$S_l - S_k$	I_l/I_k	$S_l - S_k$	I_l/I_k
H_β	p	0,197	1,36	0,427	1,95	0,543	2,34
	s	0,107	1,18	0,197	1,36	0,320	1,65
H_γ	p	0,240	1,45	0,446	2,01	0,603	2,57
	s	0,120	1,21	0,204	1,38	0,333	1,69
H_δ	p	0,243	1,46	0,464	2,06	0,637	2,71
	s	0,034	1,05	0,080	1,13	0,140	1,24

Tabell VI.

Fältstyrka 74000 volt × cm⁻¹.

Linje	Komponent	$S_l - S_k$	I_l/I_k
H_β	p_5	0,363	1,76
	p_4	0,164	1,29
	p_3	0,027	1,04
	s_3	0,203	1,37
	s_2	0,013	1,02
	s_1	— 0,010	0,98
H_γ	p_6	0,417	1,92
	p_5	0,180	1,32
	p_4	0,004	1,01
	s_4	0,227	1,43
	s_3	0,074	1,12
	s_1	0,070	1,12

Tabell VII

Fältstyrka c:a 120000 volt × cm⁻¹.

Linje	Komponent	$S_l - S_k$	I_l/I_k
H_β	p_5	0,373	1,78
	p_4	0,247	1,46
	p_3	0,016	1,03
	s_3	0,284	1,55
	s_2	0,080	1,13
	s_1	0,006	1,01
H_γ	p_4	0,060	1,11
	p_1	— 0,020	0,97
	s_4	0,287	1,56
	s_3	0,040	1,06
	s_1	0,020	1,03

Tabell VIII.

Fältstyrka 18000 volt × cm⁻¹.

Linje	Komponent	$S_l - S_k$	I_l/I_k
H_δ	p_7	0,433	1,97
	p_3	0,020	1,03
	s_6	0,140	1,24
	s_2	0,080	1,13

Variationerna av intensitetsförhållandet I_l/I_k med kanalstrålarnas hastighet återges grafiskt i fig. 4. Katodfallet är avsatt som abskissa, intensitetsförhållandet som ordinata.

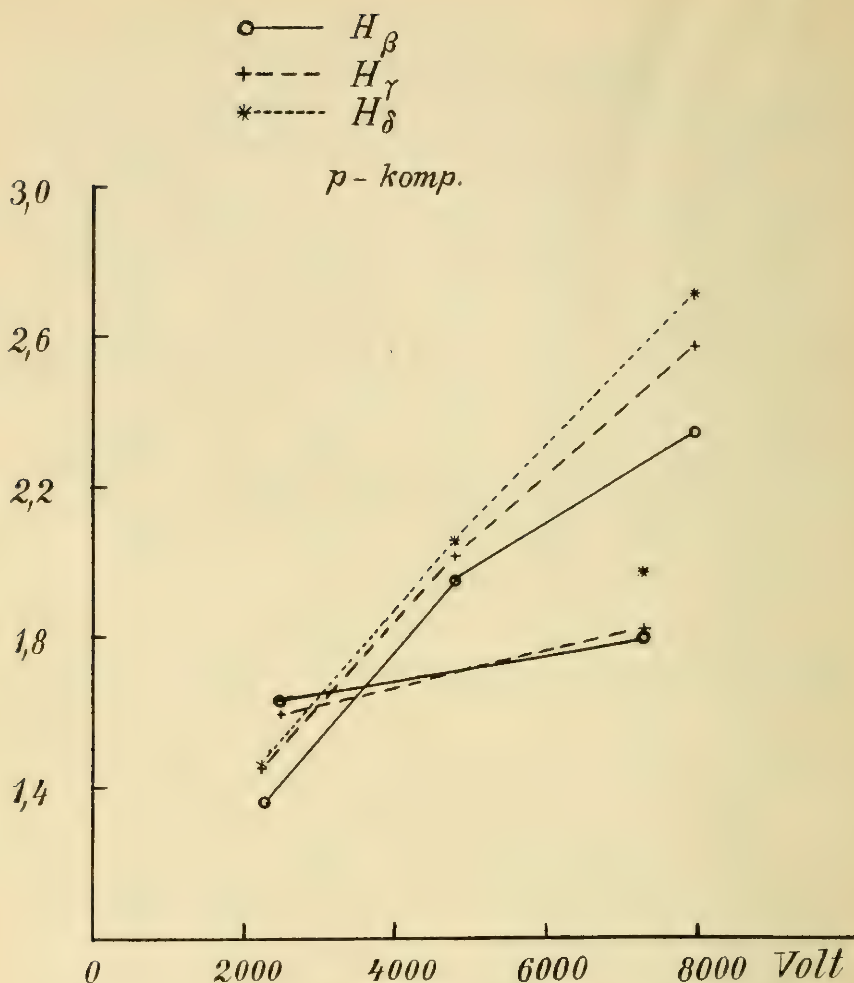


Fig. 4 a.

I fig. 5 åskådliggöres intensitetsförhållandets beroende av resp. komponenters ordningsnummer i komponentsystemet. Medeltalet av avstånden för ett par motsvarande komponenter med större och mindre våglängd än den icke sönderdelade linjen är avsatt som abskissa, intensitetsförhållandet I_l/I_k som ordinata.

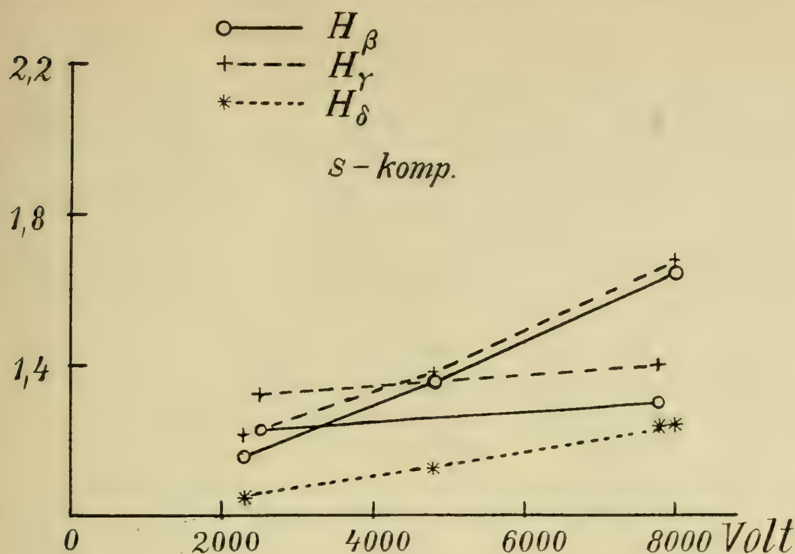


Fig. 4 b.

p – komp.

H β } 7,4·10⁴ Volt
H γ
H β } 12·10⁴ Volt
H γ
H δ } 1,8·10⁴ Volt

2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
0 4 8 12 16 20 24 Å

Fig. 5 a.

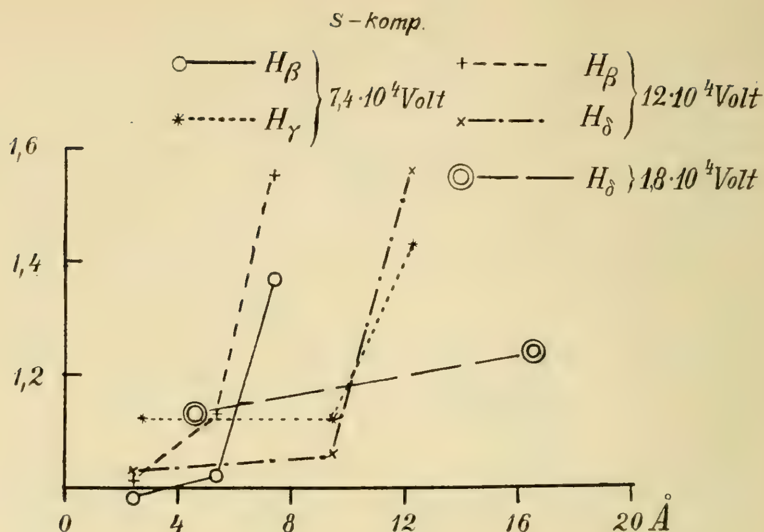


Fig 5 b.

§ 3. *Diskussion av ovanstående resultat.*

Vad först den s. 2 omnämnda föränderligheten hos de yttre komponenternas intensitetsförhållande med fältstyrkan beträffar, så är vid ringa fältstyrka komponenten med större våglängd mycket intensivare än motsvarande komponent med mindre våglängd. Då fältstyrkan ökas, blir värdet av intensitetsförhållandet allt mindre och närmar sig gränsvärdet 1. När avståndet mellan komponenterna är 4 Å, äro komponenterna nästan lika intensiva. Detta skulle, såsom Starck [1]) anmärker, tyda på, att intensitetsdissymmetrin hos de yttre komponenterna åtminstone för talrika linjer ej beror av vissa bestämda värden på fältstyrkan, utan förutsätter ett kort avstånd mellan komponenterna, mindre än c:a 3 Å. Nämnda intensitetsdissymmetri är observerad hos vissa av heliumserielinjerna, vilka uppvisa »vilande intensitet» (»ruhende Intensität»), och är oberoende av spänningsfältets riktning.

---

[1]) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse, p. 39.

Såsom s. 2 framhölls, uppträder i starkare fält en intensitetsdissymmetri av annat slag, vilken är en funktion av fältets riktning. Om kanalstrålarna och spänningsfältet äro likriktade (Gleichschaltung), är intensitetsförhållandet $I_l/I_k > 1$, om kanalstrålarna gå emot fältet (Gegenschaltung), är $I_l/I_k < 1$. I det förstnämnda fallet har intensitetsförhållandet över huvud att uppvisa större värden än i det senare, emedan vid stor fältstyrka i motsatt riktning en del av kanalstrålarna, som har mindre hastighet, hejdas av fältet och kastas tillbaka, varjämte de genom stötjonisering i spänningsfältet uppstående sekundära kanalstrålarna accelereras i fältets riktning, och bidraga till att minska de yttre komponenternas intensitetsdifferens.

För att förklara ovanstående intensitetsdissymmetri uppställer J. Stark[1]) den hypotesen att de elektroner, som befinna sig på den främre sidan av en atom, då man rör sig i fältstyrkans riktning, starkare påverkas genom stötar av gasmolekylerna och sålunda bringas att utstråla ett intensivare ljus än elektronerna på atomens motsatta sida. Den i förhållande till fältriktningen främre sidan av en atom skulle sålunda emittera de komponenter, som ha större våglängd, baksidan de komponenter som ha mindre våglängd än den icke sönderdelade linjen. Kommuteras fältet, påverkas de sistnämnda elektronerna starkare.

W. Voigt[2]) anser, att de elektroner, som bidraga till emitterandet av en H-linje, sönderfalla i två grupper, av vilka den ena ger upphov åt komponenterna med ett större antal, den andra åt komponenterna med ett mindre antal frekvenser. Om gasen påverkades blott av det elektriska fältet E_0, skulle de för handen varande elektronerna fördela sig jämnt på vardera gruppen. Vid J. Starks försöksanordning inverkar emellertid ännu en annan riktad storhet, nämligen det bortom katoden befintliga inhomogena fältet E_1, som ger upphov åt kanalstrålarna. Genom dess inverkan på kanalstrålarnas joner kan den ovannämnda intensitets-

---

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. *43*. p. 1013. 1914, Elektrische Spektralanalyse, p. 103.

[2]) W. Voigt, Gött. Nachr. 1914.

dissymmetrin förklaras. — På grund av utrymmesskäl kan jag emellertid ej här ingå på någon närmare redogörelse för W. Voigt's teori.

Omfattar man J. Stark's jämförelsevis enkla hypotes, att en atoms mot rött och violett förskjutna komponenter emitteras från den främre, resp. bakre sidan av en atom, synes det rätt plausibelt, att intensitetsförhållandet I_l/I_k är beroende av kanalstrålarnas *hastighet.* Ökas nämligen katodfallet och sålunda även hastigheten hos kanalstrålarna, växer stötenergin hos gasmolekylerna, och hos elektronerna på atomens främre sida framkallas en intensivare ljusemission än hos elektronerna på atomens bakre sida d. v. s. intensitetsförhållandet I_l/I_k växer såsom undersökningarna givit för handen med katodfallet (jmfr. s. 7). Egendomligt nog är ökningen av intensitetsförhållandet större vid en fältstyrka av 15000 volt $\times$ cm^{-1} än vid 18000 volt $\times$ cm^{-1} (se fig. 4). — Att ökningen hos p-komponenterna, som svänga parallellt med fältet, är större än ökningen hos s-komponenterna, synes däremot rätt naturligt.

Då antalet med säkerhet påvisade komponenter hos H-serielinjerna numera är så stort, kan hypotesen om en enda serieelektron i vätgasatomen ej mera upprätthållas. Ty skulle vid ljusemissionen blott en enda serieelektron medverka, borde antalet komponenter för de på varandra följande linjerna av H-serien vid uppdelningen vara detsamma, vilket ingalunda är fallet. Dessutom borde hos motsvarande serielinjer av andra element, t. ex. *He* en liknande symmetri förefinnas med avseende å komponenternas avstånd och intensitet som hos väte. Emellertid är *He*-linjernas sönderdelning betydligt mera dissymmetrisk än vätelinjernas.

Huru skola p- och s-komponenterna tillordnas varandra? Vid sönderdelning i svaga fält, då man kände endast få komponenter, var det naturligt att antaga, att de båda yttre p-komponenterna och de båda yttre s-komponenterna motsvara varandra, men i starka elektriska fält kompliceras förhållandet genom det stora antalet komponenter samt därigenom att intensiteterna för p-komponenterna följa en annan lag än för s-komponenterna. Men sedan det konstaterats,

att intensitetsförhållandet I_l/I_k för *p*- och *s*-komponenterna visar en i huvudsak likartad förändring med resp. komponenters ordningsnummer, i vartdera fallet ett avtagande utifrån mot mitten av komponentsystemet, är det sannolikt, att *p*- och *s*-komponenterna i ordning motsvara varandra, sålunda att de yttre *p*- och *s*-komponenterna höra samman, likaså nästföljande par o. s. v. Detta förutsätter att antalet *p*- och *s*-komponenter är lika, vilket även, frånsett en viss osäkerhet i bestämningarna, över huvud synes vara fallet.

Låt oss med J. Stark [1]) antaga, att i en ostörd atom ett antal elektroner t. ex. 12 äro symmetriskt ordnade med avseende å centrum (se fig. 6). Oscillationerna i radial



Fig. 6 a. Fig. 6 b.

riktning må giva upphov åt en intensivare ljusemission än svängningarna vinkelrätt mot radierna. Under inverkan av ett elektriskt fält uttänjes cirkeln till en ellips, vars större axel faller i fältstyrkans riktning. De på fram- och baksidan av en atomaxel befintliga elektronerna undergå motsatta

[1]) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse, p. 122.

förändringar med avseende å antalet frekvenser — d. v. s. det uppstår komponenter med större och mindre våglängd, men med samma ordningsnummer. Emedan *p*- och *s*-komponenternas svängningsriktningar med avseende å resp. atomaxlar gradvis förändras, så avtar *p*-komponenternas intensitet enligt en bestämd lag utifrån inåt, medan *s*-komponenternas intensitet förändras i motsatt riktning.

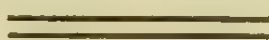
Ovanstående bild skulle väl snarast äga sin riktighet för H_α. Vill man tillämpa schemat på de andra *H*-serielinjerna, bör man antingen låta elektronernas antal och karaktäristiska anordning variera för varje särskild linje eller ock kan man nöja sig med en enda elektronring, men måste då antaga, att denna för en kemisk atom har olika jämviktsformer med olika energihalt och sålunda även olika ljusemission.

Beträffande förklaringen till den s. 1 omnämnda lagen att vid sönderdelning i starka elektriska fält förhållandet I_l/I_k för komponenter med samma ordningsnummer i komponentsystemet avtager utifrån mot mitten och närmar sig gränsvärdet 1, kan man antaga, att de yttersta komponenterna emitteras av elektroner, vilka befinna sig i var sin ända av den atomaxel, som är parallell med det elektriska fältet. Elektronen på axelns främre sida (då man rör sig i fältstyrkans riktning), åstadkommer den starkaste ljusemissionen (komponenten p_l), medan elektronen i axelns motsatta ända ger upphov åt den mindre intensiva komponenten p_k. Ju större vinkel en atomaxel bildar med fältstyrkans riktning, desto mindre värde har förhållandet I_l/I_k och desto lägre är komponentparets ordningsnummer. Detta kunde åskådliggöras grafiskt sålunda, att man uppritar en ellips så, att längden av dess större axel representerar max. värdet av I_l/I_k, medan dess mindre axel har längden 1. Då vinkeln mellan en atomaxel (en axel som tänkes dragen från en elektron på framsidan till motsvarande elektron på baksidan) växer från 0 till 90°, avtar intensitetsförhållandet I_l/I_k från ovannämnda max. värde till gränsvärdet 1.

För *s*-komponenterna, som ju över huvud uppvisa mindre värden för intensitetsförhållandet, fås en ellips med mindre excentricitet. — Att förhållandet I_l/I_k hos *s*-komponenterna

företer ett i huvudsak liknande beroende av ordningsnummern som hos *p*-komponenterna är rätt anmärkningsvärt och framgår ej utan vidare av den S t a r k'ska atommodellen. Men om man antager, att elektronernas svängningar ske i alla möjliga riktningar och att fältet starkast påverkar elektronen på framsidan och svagast elektronen på baksidan av den med fältstyrkan parallella atomaxeln, kan detta sakförhållande förklaras. Ty i detta fall når summan av svängningsvektorernas projektioner såväl parallellt med som vinkelrätt mot fältet sitt största resp. minsta värde längs nämnda atomaxel och skillnaden avtager i den mån man avlägsnar sig från denna riktning, d. v. s. I_l/I_k minskas, då «axelvinkeln» växer och således ordningsnummern i komponentsystemet avtager.

Då S t a r k-effekten, trots flitigt arbete tillsvidare ej hunnit bliva på långt när uttömmande undersökt, så att ej minst vad intensitetsförhållandena beträffar, upprepade kontrollmätningar äro önskvärda, är det ännu för tidigt att försöka uppställa formler, som på förhand möjliggöra beräknandet av intensitetsförhållandena under olika försöksbetingelser. Detta är framtiden förbehållet.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 10.

Zum Maxwellschen Verteilungsgesetze.

Von

Thure Lesch.

1. In diesem Aufsatze soll erstens eine Herleitung des Verteilungsgesetzes der molekularen Geschwindigkeiten eines äusserlich ruhenden, einatomigen, idealen Gases gegeben werden.

Vorausgesetzt wird:

1) dass ein Verteilungsgesetz existiert, wobei für ein und dasselbe Gas die Temperatur der einzige Parameter sein soll,

2) dass das Gas molar und molekular ungeordnet ist.

Äussere Kräfte sollen nicht vorhanden sein.

Sodann soll eine Untersuchung folgen über die Beziehung des Gesetzes von Maxwell zum Prinzip der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art. Dabei wird sich herausstellen, dass das genannte Prinzip unter den Voraussetzungen (1) und (2) das Maxwellsche Gesetz als notwendiges Corollar nach sich zieht.

2. In diesem Artikel sollen einige Hilfsformeln aufgestellt werden, die bei unserer Herleitung zur Anwendung gelangen.

Falls N die Anzahl der Molekeln und $d\nu$ die Gesamtzahl der Geschwindigkeiten zwischen c und $c+dc$ pro Volumeinheit bedeuten, so gilt die Gleichung

$$d\nu = N f(c)\, dc, \tag{1}$$

wo $f(c)\,dc$ die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, dass eine beliebig herausgegriffene Molekel ohne Rücksicht auf die Richtung eine Geschwindigkeit zwischen c und $c+dc$ besitzen soll. Infolge der Isotropie des Gases sind die genannten Geschwindigkeiten auf sämtliche Richtungen des Raumes gleichmässig verteilt. Die Anzahl der Geschwindigkeiten zwischen c und $c+dc$, welche mit einer gegebenen festen Richtung Winkel zwischen ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ bilden, muss demzufolge sein

$$ddv = \frac{N}{2} f(c)\,dc \sin\vartheta\,d\vartheta, \tag{2}$$

was durch eine einfache Rechnung nachgewiesen werden kann[1]).

Wir wollen die Anzahl der Molekeln mit Geschwindigkeiten zwischen c und $c+dc$ bestimmen, welche pro Zeiteinheit die Flächeneinheit einer innerhalb der Gasmasse gelegenen Ebene PP' in einer bestimmten Richtung OX durchqueren, mit Geschwindigkeitskomponenten $\geqq\omega$ parallell der Normale zu PP'. Wir errichten zu dem Ende auf der Flächeneinheit von PP' als Basis einen geraden Cylinder von der Höhe $dh = c.\cos\vartheta.dt$ (Fig. 1). Die Anzahl der Geschwindigkeiten zwischen c und $c+dc$ in diesem Cylinder, welche mit der Richtung OX Winkel zwischen ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ bilden, beträgt infolge unserer zweiten Voraussetzung $\frac{Nc}{2} f(c)\,dc \sin\vartheta\cos\vartheta\,d\vartheta\,dt$. Die Flächeneinheit von PP' wird folglich während der Zeit dt von

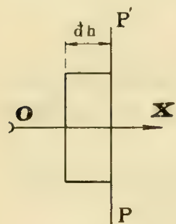


Fig. 1.

$$dddZ = \frac{Nc}{2} f(c)\,dc \sin\vartheta\cos\vartheta\,d\vartheta\,dt \tag{3}$$

Molekeln der Art (c, ϑ) in der Richtung OX durchquert. Die gesuchte Anzahl wird aus (3) erhalten nach Division

[1]) G. Jäger, Fortschritte der kinetischen Gastheorie. S. 4.

durch dt und erfolgter Integration nach ϑ zwischen 0 und $\Theta = \arc\cos\frac{\omega}{c}$ Man findet

$$(4) \qquad dZ = \frac{Nc}{4}\left(1 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) f(c)\, dc.$$

Aus obiger Formel erhält man die Gesamtzahl der Molekeln mit Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$, welche die Flächeneinheit von PP' pro Zeiteinheit in der Richtung OX durchfliegen, falls $\omega = 0$ gesetzt wird:

$$(5) \qquad dZ' = \frac{Nc}{4} f(c)\, dc.$$

3. AB sei (Fig. 2) ein Cylinder, der mit einem einatomigen, idealen Gase erfüllt sein mag. PP' bedeutet eine Ebene, die den Cylinder in zwei Räume I und II teilt. PP' sei von der Beschaffenheit, dass eine Arbeit Φ aufzuwenden ist, falls die Masseneinheit des Gases aus I in II gebracht werden soll. Die Kräfte, die ihren Sitz auf dieser Ebene haben, sollen gleichgerichtet und parallell der Normale OX sein und erst dann in Aktion treten, wenn eine Molekel in Berührung mit der Ebene kommt. Die kleinste Geschwindigkeiten, die eine Molekel im I parallell mit XO haben muss, damit sie in II soll eintreten können, bestimmt sich aus der Gleichung

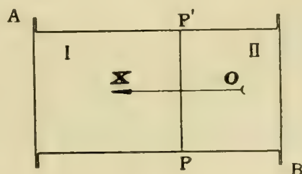


Fig. 2.

$$(6) \qquad \frac{\omega^2}{2} = \Phi.$$

Im folgenden wählen wir der Einfachheit halber die Basisfläche unseres Cylinders gleich der Flächeneinheit.

Im stationären Zustande muss sowohl die Anzahl der Molekeln trotz des beständigen Austausches wie die kinetische Energie in den beiden Teilen I und II unverändert

bleiben. Dieser Umstand gestattet uns, zwei Gleichungen aufzustellen, vermittelst derer die Verteilungsfunktion f sodann zu bestimmen ist.

Formulieren wir zuerst die Gleichung der Erhaltung der Molekelzahl.

Aus Formel (4) des vorigen Artikels folgt, dass

$$Z_1 = \frac{N_1}{4}\int_{\omega}^{\infty} c\left(1 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) f(c)\, dc \tag{7}$$

Molekeln pro Zeiteinheit die Ebene PP' in der Richtung XO durchfliegen, falls N_1 die Anzahl der Molekeln im I bezeichnet. Die entsprechende Anzahl in der Richtung OX beträgt

$$Z_2 = \frac{N_2}{4}\int_{0}^{\infty} c\, f(c)\, dc, \tag{8}$$

und die Gleichung der Erhaltung der Molekelzahl lautet

$$\frac{N_1}{4}\int_{\omega}^{\infty} c\left(1 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) f(c)\, dc = \frac{N_2}{4}\int_{0}^{\infty} c\, f(c)\, dc. \tag{9}$$

Die kinetische Energie, die I durch PP' pro Zeiteinheit verliert, beträgt

$$L_1 = \frac{N_1 m}{8}\int_{\omega}^{\infty} c^3\left(1 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) f(c)\, dc. \tag{10}$$

Die kinetische Energie, die I andererseits pro Zeiteinheit durch PP' empfängt, hat die Grösse

$$L_2 = \frac{N_2 m}{8}\int_{0}^{\infty} c^3 f(c)\, dc + \frac{N_2 m\,\omega^2}{8}\int_{0}^{\infty} c f(c)\, dc. \tag{11}$$

Somit lautet die Gleichung der Erhaltung der kinetischen Energie

$$(12)\qquad \frac{N_1 m}{8}\int_{\omega}^{\infty} c^3\left(1-\frac{\omega^2}{c^2}\right)f(c)\,dc = \frac{N_2 m}{8}\int_0^{\infty} c^3 f(c)\,dc + \frac{N_2 m\omega^2}{8}\int_0^{\infty} c\,f(c)\,dc.$$

4. Wir setzen der Kürze halber

$$(13)\qquad \begin{cases} \int_0^{\infty} c^3 f(c)\,dc = 2\alpha^2\int_0^{\infty} c\,f(c)\,dc, \\ \frac{f(c)}{c^2} = \varphi(c). \end{cases}$$

α bezeichnet dabei eine bis auf weiteres unbekannte positive Grösse.

Nach erfolgter Elimination des Quotienten $\frac{N_1}{N_2}$ aus (9) und (12) erhält man dann

$$(14)\qquad \int_{\omega}^{\infty} c(c^2-\omega^2)\{2\alpha^2+\omega^2-c^2\}\varphi(c)dc = 0.$$

Wenn wir jetzt ω variieren lassen, so fährt die Gleichung (14) fort, in Kraft zu bleiben, weil die Möglichkeit des Gleichgewichtes nicht an einen bestimmten Wert des genannten Parameters gebunden ist. Dieser Umstand gibt uns die Möglichkeit, aus (14) eine Differentialgleichung für die Funktion $\varphi(c)$ zu gewinnen. Wir bekommen in der That durch zweimalige Differentiation nach ω die Gleichung

$$(15)\qquad \frac{\varphi'(\omega)}{\omega\,\varphi(\omega)} = -\frac{2}{\alpha^2}\,[1].$$

[1]) Man hat eine bekannte Formel für die Ableitung eines Integrales, nach einem Parameter ω, das sowohl in der unteren Grenze, wir im Integranden selbst enthalten ist. Sie gilt zunächst für eine endliche obere Grenze. Dass sie aber auch im vorliegenden Falle Gültigkeit besitzt, wo die

Aus (15) ist zu ersehen, dass $f(c)$ die Form

$$f(c) = Ac^2 . e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}$$

haben muss, wobei A eine noch zu bestimmende Konstante bedeutet. Wir finden ihre Beziehung zu α, in dem wir bedenken, dass

(16) $$\int_0^\infty f(c)\, dc = 1$$

sein muss, und ausserdem die Formel

(a) $$\int_0^\infty x^2 . e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

berücksichtigen. Wir erhalten

$$A = \frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3}.$$

Somit wird

(17) $$f(c) = \frac{4c^2}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}.$$

Zur Lösung des Problems gehört noch die Bestimmung der Grösse α. Wir finden ihren Wert folgendermaassen: Falls

---

obere Grenze unendlich geworden ist, ist leicht einzusehen und soll hier nicht bewiesen werden. Diese Bemerkung trifft nicht nur die Gleichung (14), sondern auch die zwei intermediären

$$\int_\omega^\infty (\alpha^2 + \omega^2 - c^2) c \varphi(c)\, dc = 0 \text{ und } 2\int_\omega^\infty c\, \varphi(c)\, dc - \alpha^2 \varphi(\omega) = 0,$$

die man successive erhält, ehe man zur Gleichung (15) gelangt.

wir unter $\overline{c^2}$ das aritmetische Mittel der Geschwindigkeitskvadrate verstehen, so gilt die Gleichung

$$\overline{c^2} = \int_0^\infty c^2 f(c)\, dc = \frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \int_0^\infty c^4 \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc.$$

Man hat aber

(b) $$\int_0^\infty x^4 \cdot e^{-x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8},$$

und findet demzufolge

(18) $$\overline{c^2} = \tfrac{3}{2}\alpha^2.$$

Falls M die Gesamtmasse des im Cylinder eingeschlossenen Gases bedeutet, so ist die in M enthaltene Wärmemenge in mechanischem Maasse $= \frac{M\overline{c^2}}{2}$. Ist anderseits die spezifische Wärme bei konstantem Volumen in mechanischem Maasse $= \gamma$, so kann die genannte Wärmemenge auch durch $M\gamma T$ ausgedrückt werden. T bezeichnet hierbei die absolute Temperatur. Es gilt somit

(19) $$\overline{c^2} = 2\gamma T$$

und folglich

(20) $$\alpha = 2\sqrt{\frac{\gamma T}{3}}.$$

Wir wollen nunmehr unter α den Ausdruck (20) verstehen. Die Gleichung (17) gibt uns

(21) $$d\nu = \frac{4Nc^2}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc,$$

und das Maxwellsche Verteilungsgesetz ist hiermit gefunden.

5. Den im Art. 3 beschriebenen Cylinder hat G. Jäger als erster zur Herleitung des Verteilungsgesetzes von Maxwell benutzt. (Ann. d. Physik, XI, 1903, S. 1071 und Fortschritte der kinetischen Gastheorie, Braunschweig 1906, S. 68). Die Jägersche Deduktion scheint mir jedoch nicht richtig zu sein, weil er die hydrostatischen Grundgleichungen benutzt und ausserdem das Boyle-Charlessche Gesetz als in einem Kraftfelde gültig voraussetzt. Sowohl die genannten Gleichungen wie die Gültigkeit des Boyle-Charlesschen Gesetzes müssten nähmlich meines Erachtens zuerst als notwendige Konsequenzen der Grundannahmen der kinetischen Gastheorie dargelegt werden, was aber kaum zu bewirken, falls nicht schon die Verteilungsfunktion der molekularen Geschwindigkeiten in einem Kraftfelde bekannt ist[1]). In Ann. d. Physik, XVI, 1905, S. 46 hat Jäger einen zweiten Beweis mitgeteilt, der allerdings ausser (1) und (2) einer weiteren Annahme bedarf. Siehe die Gl. (2) auf Seite 47. Diese Annahme ist in der unsrigen Herleitung unnötig gemacht.

6. Das Jägersche Cylindersystem ist auch einer thermodynamischen Betrachtung zugänglich. Dieselbe liefert eine Beziehung zwischen den Gasdichten im I und II und gibt daher in Verein mit den Bedingungen (9) und (12) zwei neue Gleichungen zur Berechnung der Verteilungsfunktion f. Die Auflösung dieser Gleichungen bedeutet gewissermaassen eine Prüfung der inneren Harmonie zwischen den kinetischen und thermodynamischen Betrachtungsweisen und darf infolgedessen wohl ein gewisses Interesse beanspruchen.

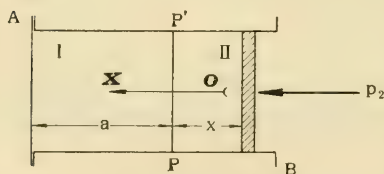


Fig 3.

Wir denken uns die rechte Basisfläche unseres Cylinders durch einen leicht beweglichen Kolben ersetzt,

[1]) L. Boltzmann. Vorlesungen über Gastheorie. Bd I. Zweiter Abschnitt.

der im Gleichgewichte gehalten wird durch eine auf denselben wirkende äussere Kraft p_2 = dem spezifischen Drucke des Gases, falls wie früher die Fläche der Basis gleich der Einheit gewählt wird.

Aus dem Prinzipe der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art folgert man, dass für jeden reversiblen Kreisprozess die Beziehung

(22) $$\int \frac{đQ}{T} = 0$$

gelten muss, wo das Diminutiv $đQ$ die bei der absoluten Temperatur T zugeführte oder entzogene Wärmemenge bedeutet. Die Anzahl der Parameter, welche das System bestimmen, spielt keine Rolle [1]. — Im vorliegenden Falle erweisen sich als besonders zweckmässige Variabeln die Grössen x und Φ. Wir betrachten einen isothermischen, umkehrbaren Kreisprozess. In diesem Falle ist $đQ$ ein vollständiges Differential dQ. Man findet ohne Schwierigkeit für dQ den Ausdruck

(23) $$dQ = \Phi\, d(\varrho_2 x) + p_2 dx,$$

wobei ϱ_2 die Dichte des Gases im II bedeutet und

$$d(\varrho_2 x) = \frac{\partial(\varrho_2 x)}{\partial x} dx + \frac{\partial(\varrho_2 x)}{\partial \Phi} d\Phi$$

zu setzen ist. Man hat noch die Gleichung

(24) $$p_2 = \varrho_2 RT.$$

Wird im Ausdrucke für dQ der Koefficient von dx nach Φ und der Koefficient von $d\Phi$ nach x differentiiert und die erhaltenen Ableitungen gleichgesetzt, so bekommt man die Gleichung

---

[1]) W. Voigt. Thermodynamik, Bd I. S. 280—285.

(25)
$$\frac{\partial(\varrho_2 x)}{\partial \Phi} = -\frac{x}{RT}\frac{\partial(\varrho_2 x)}{\partial x}.$$

Man überzeugt sich durch Substitution, dass die allgemeine Lösung dieser partiellen Differentialgleichung durch

(26)
$$\varrho_2 x = F(x \,.\, e^{-\frac{\Phi}{RT}})$$

gegeben ist, wo F eine willkürliche Funktion des angezeigten Argumentes bedeutet.

Um die Form zu ermitteln, welche die Funktion F im vorliegenden Falle besitzen muss, haben wir nur zu bedenken, dass für $\Phi = 0$ die Gasdichten im I und II dieselben werden. Diese Thatsache gibt uns nähmlich

(27)
$$F(x) = \lim_{\Phi = 0} (\varrho_2 x) = \frac{Mx}{a + x},$$

falls M, wie früher, die Gesamtmasse des im Cylinder eingeschlossenen Gases bedeutet.

Mit Hilfe obiger Gleichung finden wir jetzt

(28)
$$\varrho_2 = \frac{M \,.\, e^{-\frac{\Phi}{RT}}}{a + x \,.\, e^{-\frac{\Phi}{RT}}}.$$

Man hat aber auch

(29)
$$M = \varrho_1 a + \varrho_2 x$$

und sieht somit ein, dass

(30)
$$\varrho_1 = \frac{M}{a + x \,.\, e^{-\frac{\Phi}{RT}}}$$

sein muss. Eine Zusammenstellung von (28) mit (30) gibt uns die im Art. 1 signalisierte Relation; man findet

(31) $$\varrho_2 = \varrho_1 . e^{-\frac{\Phi}{RT}}.$$

7. Wir wollen die Formel (31) auch unter Benutzung von x und T als unabhängige Variabeln herleiten. Φ sei konstant gehalten.

Jetzt ist

(32) $$\frac{đQ}{T} = \frac{1}{T}\left\{\Phi \frac{\partial(\varrho_2 x)}{\partial x} + p_2\right\} dx + \frac{1}{T}\left\{\Phi \frac{\partial(\varrho_2 x)}{\partial T} + M\gamma\right\} dT$$

ein vollständiges Differential. γ hat die früher angegebene Bedeutung. Auf ähnliche Weise wie im vorigen Artikel findet man die partielle Differentialgleichung

(33) $$\frac{\partial(\varrho_2 x)}{\partial T} = \frac{x . \Phi}{RT^2} \frac{\partial(\varrho_2 x)}{\partial x},$$

welche durch

(34) $$\varrho_2 x = F(x . e^{-\frac{\Phi}{RT}})$$

gelöst wird. Um F zu bestimmen, schliessen wir jetzt so: Mit steigender Temperatur wird sich der Einfluss der Scheidewand infolge der intensiver werdenden Molekularbewegung immer weniger geltend machen können, um gänzlich zu verschwinden, wenn T über jeden angebbaren Wert gewachsen ist.

Es ist also

(35) $$F(x) = \lim_{T=\infty} (\varrho_2 x) = \frac{Mx}{a+x}.$$

Die Funktionen (27) und (35) sind folglich, wie es sein muss, identisch. Der Ausdruck (31) für das Verhältnis zwischen ϱ_1 und ϱ_2 ist damit wiederum gewonnen.

8. Wir ersetzen in der Formel (31) ϱ_1 und ϱ_2 durch die mit denselben proportionalen N_1 und N_2, Φ durch $\frac{\omega^2}{2}$

und schreiben der Kürze halber α^2 statt $2RT$. Wir bekommen dann

$$N_2 = N_1 \cdot e^{-\frac{\omega^2}{\alpha^2}}. \tag{36}$$

Durch successives Zusammenstellen der Formel (36) mit den im Art. 3 aufgestellten Gleichungen (9) und (12) erhalten wir zwei neue Gleichungen für die Verteilungsfunktion f. Es ist nun vom Interesse zu untersuchen, inwieweit ein Widerspruch teils zwischen diesen beiden Gleichungen und teils zwischen diesen und dem Maxwellschen Gesetze vorhanden ist.

Schreiten wir an die Prüfung!

9. Wir setzen der Bequemlichkeit halber

$$\left\{\begin{aligned} &\int_0^\infty c\, f(c)\, dc = \bar{c}, \\ &\int_0^\infty c^3 f(c)\, dc = \overline{c^3}. \end{aligned}\right. \tag{37}$$

Sodann eliminieren wir den Quotienten $\frac{N_2}{N_1}$ aus (9) und (36). Das Resultat wird

$$\int_\omega^\infty c\left(1 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) f(c)\, dc = \bar{c} \cdot e^{-\frac{\omega^2}{\alpha^2}}. \tag{38}$$

Wenn wir zweimal nacheinander nach ω differentiieren, so bekommen wir

$$f(\omega) = \frac{2\bar{c}\omega^2}{\alpha^4} \cdot e^{-\frac{\omega^2}{\alpha^2}}. \tag{39}$$

Mit Hilfe der Formeln (16) und (a) auf Seite 6 können wir $\bar{c}$ wegschaffen; wir finden

(40) $$\bar{c} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Die Gleichung (39) gibt uns sodann

(41) $$d\nu = \frac{4Nc^2}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc,$$

d. h. das bekannte Maxwellsche Gesetz.

10. Wir gehen nun dazu über, die Gleichungen (12) und (36) zusammenzustellen. Wir finden wie im vorigen Artikel durch Elimination des Quotienten $\frac{N_2}{N_1}$

(42) $$\int_{\omega}^{\infty} c^3\left(1 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) f(c)\, dc = (\overline{c^3} + \bar{c}\omega^2) \, . \, e^{-\frac{\omega^2}{\alpha^2}}.$$

Differentiieren wir wiederum zweimal nacheinander nach ω, so geht die Gleichung

(43) $$f(\omega) = \frac{2}{\alpha^4}\left\{(\overline{c^3} - 2\bar{c}\alpha^2) + \bar{c}\omega^2\right\} \cdot e^{-\frac{\omega^2}{\alpha^2}}$$

hervor. Um die unbekannten Grössen $\bar{c}$ und $\overline{c^3}$ wegzuschaffen, multiplizieren wir (43) das eine Mal mit $d\omega$, das andere Mal mit $\omega\, d\omega$ und integrieren in beiden Fällen zwischen 0 und ∞. Das Resultat muss im ersten Falle $= 1$, im zweiten $= \bar{c}$ sein. Falls wir noch die Formeln

(c) $$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}; \quad \int_0^{\infty} x \, . \, e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}; \quad \int_0^{\infty} x^3 \, . \, e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}$$

berücksichtigen, so finden wir nach vorgenommener Zusammenstellung der erhaltenen Glieder das folgende System:

$$1 = (\overline{c^3} - 2\bar{c}\alpha^2)\,\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^3} + \bar{c}\,\frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha},$$

$$0 = (\overline{c^3} - 2\bar{c}\alpha^2).$$

Durch Auflösung bekommen wir

$$(44) \qquad \begin{cases} \bar{c} = \dfrac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}, \\ \overline{c^3} = \dfrac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}}. \end{cases}$$

Wenn wir diese Werte benutzen, so gibt uns die Gleichung (43)

$$(45) \qquad d\nu = \frac{4Nc^2}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\,dc,$$

also wiederum das Maxwellsche Gesetz.

Die Untersuchung ist hiermit beendet. Wir haben gefunden, dass kein Widerspruch zwischen (38) und (42) einerseits, oder zwischen diesen Gleichungen und dem Maxwellschen Gesetze existiert. Gleichzeitig haben wir das folgende Theorem bewiesen:

Falls ein Verteilungsgesetz der molekularen Geschwindigkeiten überhaupt existiert und das Gas molar und molekular ungeordnet ist, so fordert das Prinzip der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art, dass das genannte Gesetz das Maxwellsche sein muss.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 11.

Kondensationsprodukter av dicyanmetan och några ketoner och aldehyder

av

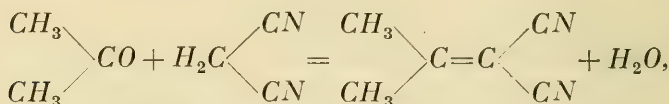
G. J. Östling.

Väte bundet vid kol, som binder så kallade negativa radikaler, har som känt en stor reaktionsförmåga, är som man ofta säger »uppluckrat». De mest kända exemplen äro metylengruppens väte i *malonsyreester*, *cyanättiksyreester*, *acetättiksyreester* o. a. Då radikalen —*CN* är den energirikaste av de vanliga negativa radikalerna, var det att förutse, att vätet uti *dicyanmetan* eller *malonsyrans nitril*, $CH_2(CN)_2$, skulle vara synnerligen lättrörligt. Vid en serie syntetiska arbeten, där malonsyreester och cyanättiksyreester ej alls eller endast med svårighet reagerade, föranleddes jag därför att undersöka malonnitrilens reaktionsförmåga med ketoner och aldehyder. Denna visade sig även vara utomordentligt stor. Ehuru de erhållna reaktionsprodukterna, på grund av att kondensationen gick längre än avsett var samt att svårigheter yppade sig vid deras förtvålning, icke kunde användas för det avsedda ändamålet, skola här likväl meddelas några av de resultat, som erhöllos.

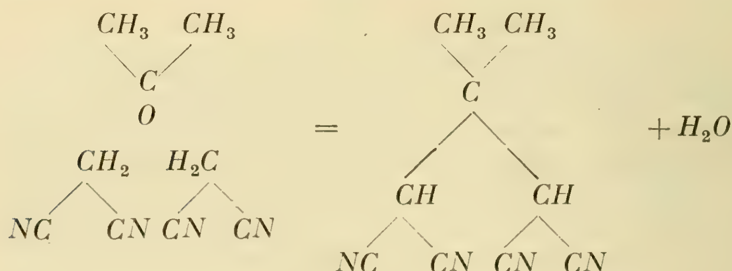
Malonnitril framställdes från cyanättikester över amiden, $CN . CH_2 . CONH_2$, som väl torkad blandades med lika viktsmängd fosforpentaklorid och upphettades, varefter produkten destillerades i vakuum. Ett försök att för reak-

tionens genomförande använda fosforpentoxid ledde icke till bildning av nitril.

Främst undersöktes malonnitrilens kondensationsprodukter med *aceton*. Såsom katalysator användes piperidin. Resultatet var detsamma även vid användning av dietylamin. Vid kondensation mellan aceton och dicyanmetan kan man tänka sig, att en molekyl av vardera reagera med varandra under vattenutträde:

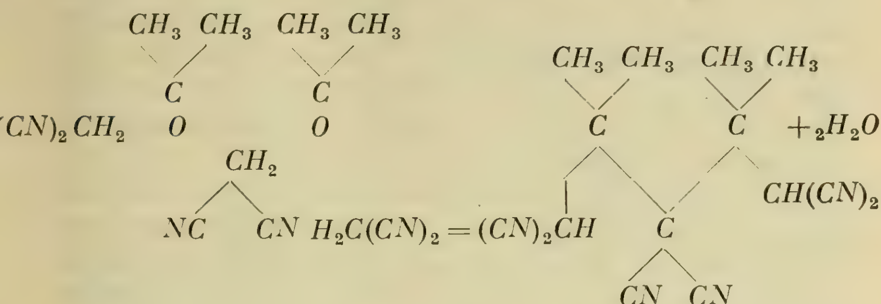


eller att tvänne molekyler dicyanmetan reagera med en molekyl aceton, varvid förloppet skulle vara följande:



Sammanblandas aceton och dicyanmetan i förhållandet *en molekyl* till *två molekyler*, inträder efter tillsats av några droppar piperidin omedelbart kondensation under värmeutveckling. Kondensationen förlöper lika och ger samma produkt, vare sig de reagerande ämnena äro lösta i alkohol, vatten eller eter. Snart utkristalliserar en färglös substans i tydliga kristaller, och efter omkristallisering ur alkohol smälta dessa icke vid 350° men bliva starkt bruna. Vid upphettning på ett blankt metallbad förflyktigas substansen vid ungefär 400° utan att smälta. Substansen är mycket svår att bränna. Omsorgsfulla analyser gåvo vid handen, att dess sammansättning är $C_{15}H_{14}N_6$. Ett ämne av denna sammansättning skulle erhållas, om tre molekyler dicyan-

metan reagera med två molekyler aceton enligt följande skema:

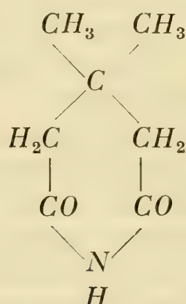


Märkas bör att vid kondensationsförsöken även ständigt återfanns en liten del oförändrad malonnitril, vilken genom droppvis tillsats av aceton kondenserades till den tidigare omnämnda produkten. Det är naturligtvis omöjligt att på grund av analysen avgöra, om substansen äger den ovan angivna konstitutionen eller om aceton och dicyanmetan i förhållandet 2 mol. till 3 mol. kondenserats på något annat sätt. Substansen är lätt löslig i natron- och kalilut, men löser sig långsamt i sodalösning. Alla försök att erhålla bestämda förtvålningsprodukter misslyckades.

Nästa försök gällde att låta ett överskott av aceton inverka på malonnitril. Härvid erhölls en helt annan kondensationsprodukt. Resultatet var härvid även lika om kondensationen företogs i alkohol-, eter- eller vattenlösning. Bäst framställes kondensationsprodukten så, att malonnitril löses i sin 10-dubbla vikt aceton och några droppar piperidin tillföres. Kondensation inträder genast, vilket framgår av att temperaturen stiger 15—20° över rumstemperaturen. Lösningen håller sig vid denna temperatur c:a en timme. Om någon timme har väl utbildade kristaller avsatt sig i stor mängd. Kondensationsprodukten omkristalliserades ur alkohol och ur en mängd andra lösningsmedel, varvid städse välutbildade, klara kristaller erhöllos. Smältpunkten var emellertid icke skarp; pulvret började ofta att sintra redan vid 160° och smälte ned till en klar smälta

mellan 175—180°. Produkten var ytterst svår att analysera, och överensstämmande värden för kol och väte kunde ej erhållas trots flere utförda analyser. Kvävebestämningen gav vid handen, att en molekyl aceton skulle kondenserats med två molekyler malonnitril. Detta kan emellertid icke anses för avgjort, och de resultat som erhöllos vid senare företagna förtvålningsförsök tala för att förhållandet är mycket mera komplicerat.

En mängd olika förfaringssätt inslogos för att förtvåla denna kondensationsprodukt. Vid kokning med alkali eller alkoholiskt kali fortfor ammoniak jämte andra illaluktande gaser att utvecklas under flere dagar, och endast smörjiga, illaluktande produkter erhöllos. Vid kokning med koncentrerad saltsyra, hade efter 1 dygns kokning en stor mängd ammoniumklorid avskiljt sig, men mängden av sur reaktionsprodukt var mycket liten och svår definierbar. En mindre mängd kristallinisk, kvävehaltig, neutral produkt erhölls, som smälte vid 140°. Det låg nära tillhands att antaga substansen vara $\beta\beta$-dimetylglutarsyreimid:



Dimetylglutarsyra framställdes därför genom förtvålning av kondensationsprodukten mellan aceton och cyanacetamid [1]) varefter diammoniumsaltet upphettades. Imiden erhölls ur vatten i långa nålar som smälte vid 145°. Ett blandprov av dessa båda substanser smälte vid c:a 110°, vilket visar att subtanserna icke äro identiska.

[1]) Thole and Thorpe: Trans. of the Chem. Soc. London 99, 422 (1911).

Försök att förtvåla kondensationsprodukten mellan aceton och dicyanmetan enligt en av Sudborough[1] för svårförtvålbara nitriler använd metod med konc. svavelsyra och natriumnitrit gav icke något resultat. Radziszewski[2]) har infört en metod att överföra nitriler uti motsvarande syreamider genom behandling med vätesuperoxid. Metoden prövades på fenylcyanid, som på mindre än fem minuter i kvantitativt utbyte gav benzoesyrans amid. Föreliggande kondensationsprodukt rönte emellertid ingen inverkan av vätesuperoxid. Försöksbetingelserna varierades genom att använda alkohol som lösningsmedel samt högre temperatur, men ingen inverkan kunde observeras.

Slutligen lyckades det emellertid att få en förtvålning till stånd genom upphettning av substansen i bombrör med konc. klorvätesyra till 150° under 5—6 timmars tid. Härvid erhölls förutom sönderdelnings- och hartsartade produkter i ringa mängd en syra, som var svårlöslig i kallt vatten men någorlunda lättlöslig i hett vatten. Den är svagt gulaktig och kristalliserar ur vatten i långa, smala, glänsande nålar, som smälta vid 152—153°. Vid upphettning över smältpunkten färgas syran bjärt röd. Om en vattenlösning av syran (moderluten) får stå några dagar, antager den en mörkgrön färg. Syran är lättlöslig i eter. Syrans sammansättning är enligt analysen bäst uttryckt med formeln $C_{17}H_{24}O_4N$.

Under de experiment, som utfördes med den lägre smältande kondensationsprodukten av aceton och dicyanmetan observerades, att kalilut omlagrar eller förändrar densamma. Bäst utföres reaktionen så, att substansen löses uti metylalkohol, och stark kalilut tillföres så länge att lösningen icke mera grumlas, om vatten tillsättes. Härtill behöves en mycket liten mängd kalilut. Då lösningen sedan får stå, utkristalliserar småningom vackra, glänsande kristaller, som smälta vid 212°. Det nya ämnet är svårlösligt i metylalkohol; kristallerna äro skarpkantade, starkt ljusbrytande prismer och se ut som små diamanter. Om de äro utsatta för starkare dagsljus någon vecka, antaga de en brunröd-

[1]) Trans. of the. Chem. Soc., London, **67**, 601 (1895).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 355 (1885).

aktig färg, som vid omkristallisation försvinner. De äro fullkomligt olösliga i kalilut. Substansen sublimerar jämförelsevis lätt, och sublimatet har samma smältpunkt. Även denna substans är svår att analysera. Tvänne någorlunda väl överensstämmande analyser gåvo vid handen, att dess sammansättning skulle vara $C_{15}H_{18}N_5O$. Då detta ämne upphettades med konc. klorvätesyra till 150° erhölls, ehuru även här med dåligt utbyte, samma kvävehaltiga syra som från den ursprungliga kondensationsprodukten. Ett blandprov av dessa syror smälte utan depression. — Även den tidigare omtalade neutrala, vid 140° smältande förtvålningsprodukten gav vid upphettning i bombrör med konc. saltsyra en liten mängd av samma syra. Emellertid inträdde i detta fall förhartsning i ännu högre grad än vid framställning av syran fran de två övriga produkterna.

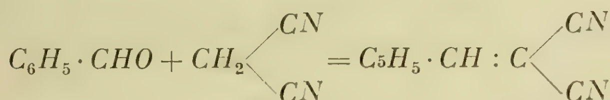
Vid behandlingen av den ursprungliga, lägre smältande kondensationsprodukten av aceton och malonnitril med kaliumhydrat, såsom ovan beskrivits, överfördes emellertid ej allt i den vid 212° smältande produkten, utan erhölls även i mindre mängd en välkristalliserande substans, som omkristalliserad ur toluol icke smälte vid upphettning till 330°.

Nämnas bör ännu, att resultatet av kondensationen mellan malonnitril och ett överskott av aceton var lika, om kondensationen fick äga rum vid lägre temperatur. Vid ett försök hölls temperaturen vid —10°. Det räckte något längre tid innan kristaller började att avsätta sig. Den erhållna produkten var fullkomligt likartad med den, som erhålles vid rumstemperatur.

Ytterligare undersöktes dicyanmetans reaktionsförmåga med andra ketoner. Metyletylketon bildar med samma lätthet som aceton en kristallinisk kondensationsprodukt. Med acetylaceton erhålles även en kristallinisk substans, som sönderdelas vid inemot 300°. Då *kamfer* jämte dicyanmetan i alkohollösning försattes med några droppar piperidin, kunde ingen temperaturförhöjning iakttagas; ej heller erhölls någon kondensationsprodukt, utan kamfern återvanns oförändrad. Försök gjordes även med acetofenon och benzofenon i alkohollösning, men ingen kondensation inträdde med dessa ketoner.

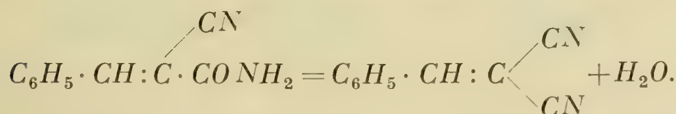
Det förhållandet att kamfer icke reagerade men väl metyletylketon föranledde antagandet, att endast metylketoner skulle vara förmögna av denna kondensation med malonnitril; liknande är ju även förhållandet med ketoners förmåga att addera natriumbisulfit. Därför framställdes *dietylketon* genom att med Bäckmans kromsyreblandning oxidera dietylkarbinol, som erhållits genom dietylmagnesiumbromids inverkan på myrsyreester enligt Grignard. Kondensation mellan dietylketon och malonnitril inträdde omedelbart efter tillsats af piperidin till alkohollösningen och visade likartat förlopp som kondensationen med aceton. En väl kristalliserande produkt erhölls, som efter en omkristallisation ur alkohol visade smältpunkten 165—167°. Produktens kvävehalt bestämdes och gav vid handen, att en molekyl keton kondenserats med en molekyl dicyanmetan.

Även med några *aldehyder* kondenserades malonnitril under liknande betingelser. Med benzaldehyd i alkohollösning erhölls i mycket gott utbyte en kristallinisk vid 88° smältande produkt:



$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_2\begin{cases} CN \\ CN \end{cases} = C_5H_5 \cdot CH : C\begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$$

Denna kondensationsprodukts konstitution är säkerställd genom att α-cyankanelsyrans amid vid behandling med vattenborttagande agenser ger samma produkt [1]).



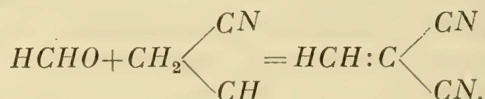
$$C_6H_5 \cdot CH : \overset{CN}{C} \cdot CONH_2 = C_6H_5 \cdot CH : C\begin{cases} CN \\ CN \end{cases} + H_2O.$$

Även med formaldehyd i vattenlösning kondenseras malonnitril mycket lätt. Vid tillsats av en liten mängd formal-

---

[1]) Heuck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2253 (1895). Här angives även α-fenylätlen-β, β-dikarbonsyrenitrilens framställning från benzaldehyd och dicyanmetan med natriumetylat såsom kondensationsmedel.

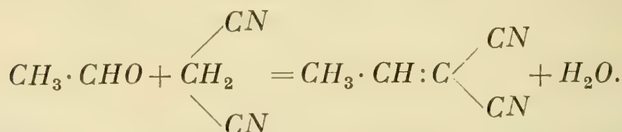
dehyd och vid låg temperatur kunde en kristallinisk produkt erhållas, som efter omkristallisering ur alkohol erhölls i tunna genomskinliga kristallplattor, som smälte vid 206—207°; pulvret började emellertid att mörkna redan vid 160°. Kvävebestämningen låter förmoda, att en molekyl formaldehyd skulle kondenserats med en molekyl dicyanmetan:



$$HCHO + CH_2\begin{matrix} CN \\ CH \end{matrix} = HCH:C\begin{matrix} CN \\ CN. \end{matrix}$$

Antagligt är emellertid att en polymerisation av denna kondensationsprodukt på sätt eller annat inträffat. Utfördes kondensationen med ett överskott formaldehyd, erhölls endast hartsartade, brunfärgade produkter.

Med acetaldehyd i vattenlösning kondenserar sig malonnitril även, men icke med någon större begärlighet. Vid användning av ett litet överskott aldehyd och 20 delar vatten på 1 del malonnitril steg temperaturen efter tillsats av piperidin med c:a 10°, och efter några timmar hade vita nålar, som voro mycket lättlösliga i alkohol, utkristalliserat. De smälte vid 77—78°. Vid omkristallisering ur en blandning av alkohol och vatten observerades, att den med ångan flyktiga substansen verkade mycket starkt retande på ögats och näsans slemhinnor. Analysen gav vid handen, att kondensationen inträffat på följande sätt:



$$CH_3 \cdot CHO + CH_2\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} = CH_3 \cdot CH:C\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} + H_2O.$$

Experimentell del.

Framställningen av dicyanmetan.

Cyanacetamiden framställes bäst så, att 100 gr cyanättiksyreester införes uti ett kärl med vid mynning och glaspropp, varefter 50 gr ammoniak av spec. vikten 0,88 tillföres och flaskan kraftigt omskakas. Blandningen måste emellanåt avkylas under vattenkranen, och efter en timme är kärlet fullt av kristaller. Något senare uttages den grötiga blandningen från kärlet, avsuges med sugpump och omkristalliseras ur alkohol. Sålunda erhålles över 90 % i utbyte. Efter att en längre tid hava torkats i evakuerad exsickator blandas den väl pulveriserade substansen (50 gr) med sin lika vikt torr fosforpentaklorid och upphettas försiktigt. Sedan klorväte avgått och fosforoxikloriden avdestillerats i vakuum, måste produkten ännu ett par gånger destilleras i vakuum för att bliva ren. Malonnitrilens kokpunkt under 7 mm är 105—107°.

Den högre smältande kondensationsprodukten av aceton och malonnitril.

Framställd såsom tidigare beskrivits analyserades den vid 350° ännu icke smältande substansen.

I	0·1250 subst:	0·2940 CO_2,	0·0616 H_2O
II	0·1372 »	0·3225 »	0·0646 »
	$C_{15}H_{14}N_6$ ber.:	C,64,7;	H 5,0
	Funnet I:	C 64,16;	H 5,51
	II:	C 64,12;	H 5,27

Kvävebest.: 0·1319 subst.: 35 cc N_2 vid 16° och 744 mm.

$C_{15}H_{14}N_6$ ber.: $N = 30,2$

Funnet: $N = 30,28$.

Om en molekyl aceton skulle kondenserats med två mol. malonnitril beräknas för $C_9H_8N_4$:

$$C = 62,78; \quad H = 4.71 \text{ och } N = 32,55\ \%.$$

Den lägre smältande kondensationsprodukten av aceton och malonnitril.

Substansen framställdes såsom tidigare beskrivits och kristalliserades ur eter, benzol, xylol, ättikester, etyl- och metylalkohol samt ättikssyra. Städse erhöllos väl utbildade kristaller, men smältpunkten blev ej skarp och var såsom tidigare beskrivits. Vid kristallisering ur 99 %-ig ättiksyra erhölls kompakta, tjocka, sexkantiga prismer och vid användning av 50 %-ig ättiksyra erhölls långa jämnbreda nålar. Ett parallelförsök visade att substanserna smälte fullkomligt lika.

Kvävebestämning:

0·1230 subst.: 34·9 cc N_2 vid 19° och 738 mm
$C_9H_8N_4$ ber.: $N = 32{,}5$ %
Funnet: $N = 31{,}8$ » .

Det erfordrades en flere timmars stark upphettning förrän substansen förbrunnit och kväveutvecklingen upphört. Om lågorna släcktes under skeppet, upphörde kväveutvecklingen för att åter vid antändning vidtaga med visserligen liten men märkbar intensitet. Substansens stora svårförbrännlighet framgick även av ett antal kol- och vätebestämningar, vilka icke gåvo överensstämmande resultat. Om en kondensation skulle ägt rum i förhållandet 1 mol. aceton till en mol. malonnitril beräknas för $C_6H_6N_2$ 27,45 % N.

Analyser av den vid 212° smältande produkten.

Framställningen av detta synnerligen väl kristalliserande ämne skedde såsom tidigare angivits. Då även denna substans var svår att förbränna, infördes substansen väl blandad med kopparoxid i ett tunnt kopparskepp.

I 0·1941 subst.: 0.4532 CO_2, 0·1139 H_2O
II 0·1020 » : 0·2389 » , 0·0680 »

Funnet I: $C=63{,}69$, $H=6{,}57$
» II: $C=63{,}88$, $H=6{,}80$.

Kvävebestämningar:

I: 0·1544 subst.: 31,2 cc N_2 vid 16° och 766 mm
II: 0·1105 » : 22,1 » » » 16° » 775 »
Funnet I: $N=23{,}7$ %
» II: $N=23{,}9$ ».

Den formel, som bäst skulle motsvara analysresultaten, skulle vara $C_{15}H_{28}N_5O$, för vilken beräknas: C 63,4, N 24,6, och H 6,4 %.

Den vid förtvålning erhållna vid 153° smältande syran.

Såväl den ursprungliga lägre smältande kondensationsprodukten av aceton och diacynmetan som den därur genom behandling med kali erhållna vid 212° smältande substansen insmältes var för sig med sin 10-dubbla mängd konc. klorvätesyra i bombrör och upphettades 5—6 timmar till 150°. Efter avkylning var vätskan fylld av salmiakkristaller. En mängd brun, hartsig produkt syntes på väggarna. Vatten tillfördes och därpå neutraliserades med kaliumkarbonat i överskott. Den alkaliska lösningen omskakades upprepade gånger med eter. Ännu kvarblev i lösningen en liten mängd av en fast neutral produkt, som avfiltrerades. Därefter ansyrades med utspädd saltsyra, varvid ett vitt kristallpulver avskiljde sig. Syran omkristalliserades ur vatten och erhölls i långa, svagt gulfärgade nålar. Smältpunkten var 152—153°. Vid 100° i torkskåp visade det sig, att syran sublimerade, ity att vikten avtog kontinuerligt till dess endast en liten mängd fanns kvar.

Titrering av syran:

0·2618 erfordrade 18.15 cc $n/_{10}$ KOH.

Kvävebestämning:

I 0·1487 subst.: 6,4 cc N_2 vid 20° och 751 mm
II 0·0974 » : 3,8 » » » 17° » 768 »

Funnet I: $N=3{,}89$ %
» II: $N=4{,}66$ ».

Analys: I 0·1310 subst.: 0·3214 CO_2, 0·0955 H_2O
» : II 0·1136 » : 0·2800 », (0·0871?) »
Funnet I: $C=66{,}94$, $H=8{,}16$
» II: $C=67{,}22$, $H=(8{,}57)$.

Syrans ekvivalent är enligt ovanstående 144. Räkna vi att syran vore tvåbasisk, skulle molekylarvikten vara 288, och om varje molekyl skulle innehålla en kväveatom, borde kvävehalten vara 4,86 %.

För $C_{17}H_{24}O_4N$ (305) beräknas $C=66{,}9$, $H=7{,}9$ och $N=4{,}6$ %.

Malonnitril och formaldehyd.

Malonnitril löstes i vatten, några droppar piperidin tillfördes och en starkt utspädd lösning av formaldehyd tillfördes i små portioner. Temperaturen fick icke stiga över +20°. Snart avskiljde sig en fast produkt, som efter omkristallisering ur alkohol erhölls i genomskinliga kristallplattor, som smälte vid 206—207°. Pulvret började mörkna redan vid 160°.

Kvävebestämning:

0·1171 subst.: 37,5 cc N_2 vid 19,7° och 760 mm., vilket gör 36,78 % kväve.

Antaga vi att en mol. malonnitril under vattenutträde sammanträtt med en mol. formaldehyd, beräknas för C_4HN_2 36,36 % kväve. Skulle åter tvänne mol. malonnitril sammanträtt med en formaldehyd beräknas för $C_7H_4N_4$ 38,88 % kväve.

Ett försök att förtvåla produkten med klorvätesyra ledde icke till ett tillfredsställande resultat.

Malonnitril och acetaldehyd.

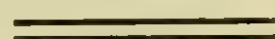
Produkten, för vars framställning och egenskaper tidigare redogjorts, undersöktes på sin kvävehalt.

0·1390 subst.: 38,0 cc N_2 vid 19° och 751 mm
Funnet N=31,0 %
$C_5H_4N_2$ ber. 30,4 ».

Dietylketon och malonnitril.

Den vid 165—167° smältande, väl kristalliserade kondensationsprodukten, för vars framställning tidigare redogjorts, undersöktes på sin kvävehalt:

0·1290 subst.: 24,2 cc N_2 vid 19° och 754 mm.
Funnet N=21,5 %.
$C_8H_{10}N_2$ ber. N=20,9 ».
$C_{11}H_{12}N_4$ » N=28,0 ».



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 12.

Konstitutionsbestimmungen in der Kampfengruppe.

[Sechste Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors].

Über die Isomerie des Methylkampfenilols und Kampfenhydrats.

Von

Ossian Aschan.

(Eingereicht den 14. Dezember 1914).

Vom Kampfer bezw. dem damit genetisch eng verknüpften Kampfen leiten sich vier isomere bicyklische Alkohole der Formel $C_{10}H_{17}.OH$ ab, nämlich das längst bekannte Paar **Borneol** und **Isoborneol**, ferner das von Tschugaew entdeckte und von Moycho und Zienkowski[2]) näher untersuchte **Methylkampfenilol**, sowie das von mir[3]) vor einiger Zeit dargestellte **Kampfenhydrat**. Während die beiden ersten als die dem Kampfer entsprechenden geometrisch isomeren sekundären Alkohole allgemein erkannt sind[4]), ist die Isomerieart der beiden letzteren noch nicht klargestellt worden.

---

[1]) Frühere Abhandlungen s. Annalen der Chemie, **375**, 336 (1910); **383**, 1, 39, 52 (1911); **398**, 299 (1913).

[2]) Annalen der Chemie **340**, 58 (1905).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1092 (1905); Annalen der Chemie **383**, 1, 15 (1911).

[4]) Vergl. A. Hesse, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1127 (1906).

Methylkampfenilol entsteht bekanntlich aus Kampfenilon (I.) mittels Magnesiumjodids. Da die Konstitution des Kampfenilons als Dimethyl-5.5-bicyklo-[1, 2, 2]-heptanon-6, ein an der Stelle 1. entmethyliertes Fenchon feststeht [1]), und andererseits nicht anzunchmen ist, dass bei der Grignard'ierung eine Umlagerung stattfindet, so kommt dem Methylkampfenilol die Formel II. zu:

$$
\text{I.}\quad
\begin{array}{ccccc}
\overset{3}{CH_2} & — & \overset{4}{CH} & — & \overset{5}{C}(CH_3)_2 \\
| & & | & & | \\
| & & {}^{7}CH_2 & & | \\
| & & | & & | \\
\underset{2}{CH_2} & — & \underset{1}{CH} & — & \underset{6}{CO}
\end{array}
\quad \rightarrow \quad \text{II.}\quad
\begin{array}{ccccc}
CH_2 & — & CH & — & C(CH_3)_2 \\
| & & | & & | \\
| & & CH_2 & & | \\
| & & | & & | \\
CH_2 & — & CH & — & C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown CH_3}
\end{array}
$$

Bei einer Konstitutionsbestimmung des *Kampfenhydrats*, das aus dem Kampfenhydrochlorid durch Einwirkung von Kalkmilch bezw. 2-proz. Kalilauge entsteht, hat man folgendes in Betracht zu ziehen. Für das Kampfen, welches entgegen frühere Annahmen [2]) einheitlich ist [3]), wurde nach den neueren Untersuchungen [4]) die alte Wagner'sche Formel festgestellt. Bei der Addition von Chlorwasserstoff an Kampfen, die zweite Bildungsstufe des Kampfenhydrats, findet *keine Umlagerung* des Kernes statt. Dies konnte ich in folgenden Weise *zahlengemäss* nachweisen: ein *d*-Kampfen, das über sein linksdrehendes Hydrochlorid, beim Verrühren mit verd. Alkali, in ein wenig linksdrehendes Kampfenhydrat verwandelt worden war, wurde aus letzterem durch Wasserabspaltung in Kampfen mit der ursprünglichen Drehung zurückverwandelt [5]):

---

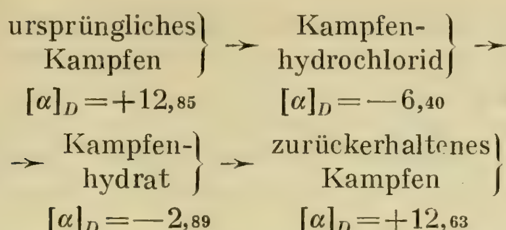
[1]) Bouveault und Blanc, Compt. rend. **146**, 233; **147**, 1314 (1908); vergl. auch Harries und Palmén, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1432 (1910).

[2]) Moycho und Zienkowski, Annalen der Chemie **340**, 41, 51 (1905).

[3]) Aschan, Annalen der Chemie **383**, 39 (1911).

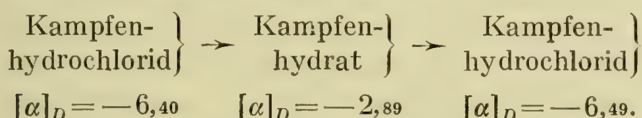
[4]) Vergl. Anwers, Annalen der Chemie **387**, 240, 251 (1912); Buchner und Wiegand, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 759 (1913); Aschan, Annalen der Chemie **398**, 299 (1913); P. Lipp, Annalen der Chemie **399**, 241 (1913); **402**, 344 (1914).

[5]) Annalen der Chemie **383**, 9 (1911).

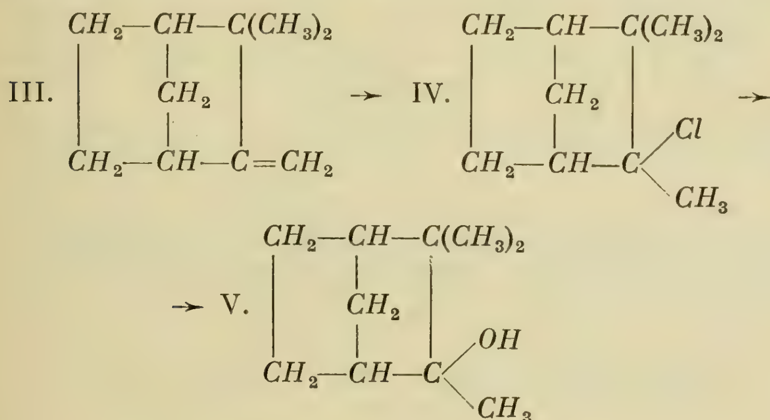


Wäre nämlich eine Umlagerung in die Kampfergruppierung und zurück stattgefunden — die einzige sonst stattfindende, —, so wäre dabei gewiss die ursprüngliche Drehung verändert worden.

In einer zweiten Reihe wurde ein Kampfenhydrochlorid mit unveränderter Drehung zurückerhalten, wenn es zuerst in Kampfenhydrat verwandelt und daraus wieder mit Chlorwasserstoff regeneriert worden war:



Aus den beiden Zahlenreihen folgt ferner, dass auch das beteiligte Kampfenhydrat ohne Umlagerung des ursprünglichen Kampfenskeletts entsteht, *mithin ein wahres Kampfenderivat ist.* Unter Anwendung des W a g n e r'schen Kampfenformels (III.) gelangt man somit zur folgenden *Konstitution für Kampfenhydrochlorid (IV.) sowie für Kampfenhydrat (V.):*

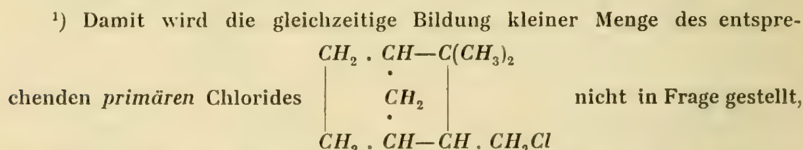


Die zweite Additionsmöglichkeit des Chlorwasserstoffs an die semicyklische Bindung, unter Bildung eines Chlorids [1]) bezw. Alkohols mit der Seitenkette —CH_2Cl bezw. —CH_2OH, braucht nicht diskutiert werden, da sowohl Kampfenhydrochlorid wie Kampfenhydrat das typische Verhalten eines tertiären Chlorids bezw. Alkohols besitzen, worauf ich schon früher [2]) hingewiesen habe.

Die Formel V. des Kampfenhydrats fällt, wie ersichtlich, mit der des Methylkamphenilols (II. oben) strukturell zusammen. Die beiden Körper sind aber nicht substantiell identisch. Nach Moycho und Zienkowski [3]) schmilzt Methylkampfenilol bei 117—118° und siedet bei 204—206°. Meinerseits kann ich wohl den Siedepunkt bestätigen, meine Präparate zeigten aber niemals einen so hohen Schmelzpunkt, der bei dem destillierten bezw. schwer krystallisierbaren Körper meistens unter 110° lag, was darauf zurückgeführt sein mag, dass ich ein aktives Methylkampfenilol unter den Händen hatte. Für das Phenylurethan des letzteren geben M. und Z. 127—128° an, ich habe 126° gefunden. Die Nichtidentität der beiden tertiären Alkohole geht nun deutlich daraus hervor, dass der Schmelzp. des Kampfenhydrats meinen Erfahrungen nach bei 150—151° (bei einem Siedep. von 206—207,5°) [4]) sowie der des von mir nunmehr dargestellten Phenylurethans des Kampfenhydrats bei 89° liegt. Folglich muss die Isomerie von sterischer Art sein, im Sinne der Formeln

---

[1]) Damit wird die gleichzeitige Bildung kleiner Menge des entsprechenden *primären* Chlorides

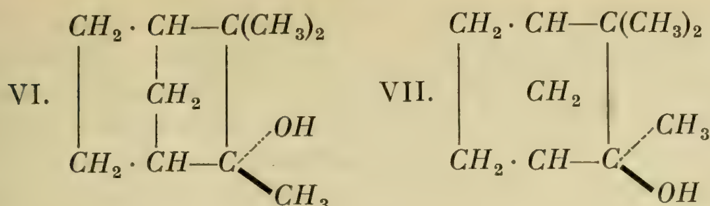


nicht in Frage gestellt, um so weniger, als ich früher (Annalen d. Chem. **383**, 11 [1911]) feststellen konnte, dass dem gewöhnlichen, leicht spaltbaren Kampfenhydrochlorid ein zweites viel beständigeres beigemengt ist, das nach dieser Formel konstituiert sein könnte.

[2]) Diese Annalen **383**, 6, 16 ff. (1911).

[3]) Loc. cit. S. 60.

[4]) Diese Annalen **383**, 18 (1911).



Methylkampfenilol und Kampfenhydrat stehen folglich in demselben Verhältnis zu einander, wie in der Kampfergruppe Borneol zum Isoborneol.

Dass die beiden Alkohole einen sehr ähnlichen molekularen Bau besitzen und andererseits mit Kampfen nahe verwandt sind, geht ferner aus folgendem Verhalten zwingend hervor. Als Moycho und Zienkowski[1]) zwecks Darstellung des Acetates Methylkamphenilol mit Eisessig und wenig 50-proz. Schwefelsäure 3—4 Stunden auf 60° erwärmten, so erhielten sie (neben Kampfen) *Isobornyl*acetat, was sie ganz richtig auf eine Anlagerung von Essigsäure (nach Bertram) an einen Teil primär gebildeten Kampfens zurückführten. Damit übereinstimmend verhält sich meinen Erfahrungen nach das Kampfenhydrat[2]). Hier genügt u. A. schon ein kurzes Erwärmen mit schwachen Mineralsäuren bezw. Kochen mit Eisessig, um die vollständige Spaltung des Alkohols in Kampfen und Wasser zu bewirken. Darauf ist auch hier die leicht verlaufende Isobornylacetatbildung zurückzuführen, die aus dem Kampfenhydrat mit Eisessig und einigen Tropfen 50-proz. Schwefelsäure zustandekommt. Auch aus einer im experimentellen Teil mitgeteilten einfachen Methode zur Unterscheidung der vier Alkohole $C_{10}H_{17}.OH$ der Kampfer- bezw. Kampfengruppe geht das analoge Verhalten des Kampfenhydrats und Methylkampfenilols gegen verd. Säuren deutlich hervor.

Bei der ungleichartigen Darstellung der beiden Alkohole ist die Bildung der stereomeren Form nicht ausgeschlossen. Bezüglich des Methylkamphenilols ist zu erwähnen, dass schon

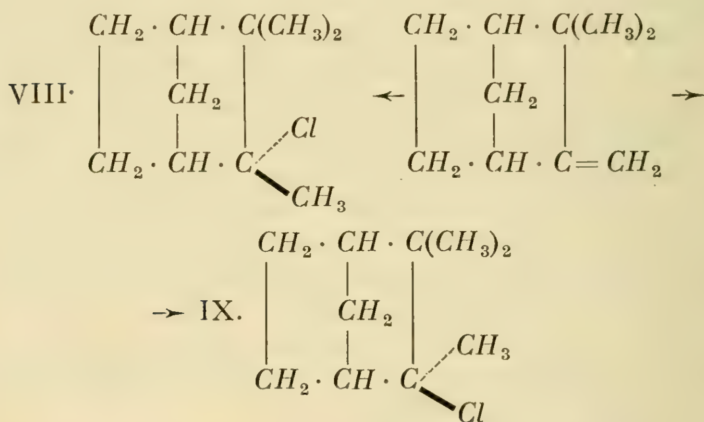
---

[1]) Diese Annalen **340**, 60 (1905).

[2]) Diese Annalen **383**, 15, 23 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1093 (1908).

früher Moycho und Zienkowski[1]) beim Destillieren des Rohalkohols tatsächlich höhere und niedere Fraktionen erhielten; da sie aber schliesslich, wie ihre Angabe lautet, bei allen nach dem Umkrystallisieren derselben Schmelzpunkt 117—118° beobachten konnten, so hielten sie »die Möglichkeit der Existenz zweier isomerer Alkohole für ausgeschlossen«. Da man aber nunmehr weiss, dass auch der zu erwartende zweite Stereoisomere, das Kampfenhydrat, meistens in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in dem von M. und Z. gebrauchten Petroläther, zerfliesslich ist, so wird dadurch der Nachweisbarkeit desselben in der angegebenen Weise illusorisch.

Bezüglich der Bildung verschiedener Stereomeren bei der Kampfenhydratdarstellung, wäre dies nur in dem Falle möglich, dass das als Rohmaterial benutzte Kampfenhydrochlorid aus zwei Stereomeren besteht. Tatsächlich wäre es merkwürdig, wenn bei der Addition von Chlorwasserstoff an Kampfen die beiden geometrischen Isomeren nicht entstehen sollten:



Früher habe ich tatsächlich gefunden[2]), dass rohes Kampfenhydrochlorid aus zwei Componenten (α- und β-) zu bestehen scheint, worauf übrigens der sehr wechselnde

[1]) Diese Annalen **310**, 60 (1905).

[2]) Diese Annalen **383**, 7 (1911).

Schmelzpunkt des Rohproduktes zurückzuführen wäre. Von den beiden Modifikationen wäre die β-Verbindung durch ihre Unbeständigkeit gegen verd. Alkalien bezw. Kalkmilch eigentümlich, indem sie, statt Kampfenhydrat, Kampfen unter *HCl*-Abspaltung zurückbilden würde. Unter diesen Umständen wären also höchstens kleine Mengen eines stereomeren Alkohols, das offenbar diesem Methylkamphenilol entspricht, beim Verrühren des rohen Hydrochlorids mit Kalkmilch zu erwarten. Tatsächlich zeigte das von uns in der Weise dargestellte, rohe Kampfenhydrat nach der Wasserdampfdestillation und nachdem der erste Kampfenhaltige Vorlauf entfernt worden war, bei 116 bis 125° liegende Schmelzpunkte und konnte daher nichts oder höchstens winzige Mengen von dem niedrig schmelzenden Methylkampfenilol enthalten.

Dagegen waren wir wiederholt bemüht, in dem niedrig (bei 80—90°) schmelzenden, rohen Methylcamphenilol, das in der Tat den eigentümlichen fischähnlichen Geruch des Kampfenhydrats zeigte, das beigemengte Isomere nachzuweisen. Da die beiden stereomeren Alkohole fast denselben Siedepunkt besitzen und sich durch eine eminente Löslichkeit bezw. Zerfliesslichkeit auszeichnen, so hatten wir bei dem auf Umkrystallisieren beruhenden Verfahren mit viel grösseren Schwierigkeiten zu kämpfen, wie zu ihrer Zeit Montgolfier[1]) und Haller[2]), als sie in ihren klassischen Untersuchungen über die gleichzeitige Bildung der beiden »Camphole», des Borneols und Isoborneols, die Trennung desselben von einander durchführten. Wir mussten schliesslich diese auf die Trennung gerichtete Arbeit als aussichtslos aufgeben. Dazu trug auch wesentlich bei, dass sich die Phenylurethanbildung mittels Carbanils als schwierig herausstellte, da das Reagenz aus den beiden tertiären Alkoholen z. T. Wasser unter Carbanilidbildung abspaltete. Aus Methylkamphenilol erhielten wir nach längerem Stehen der Componenten in Gegenwart von wenig Petroläther das von Moycho und Zienkowski beschriebene, in langen Nadeln krystal-

---

[1]) Dissertation, Paris (1878), S. 59.

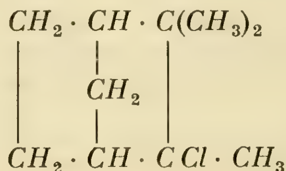
[2]) Compt. rend. **109**, 188 (1889); Ann. chim. phys. [6] **27**, 421 (1892).

lisierende Phenylurethan, $C_6H_5 . NH . CO . O . C_{10}H_{17}$, allerdings mit etwas niedrigerem Schmelzpunkt (126° statt 127 bis 128°). Die Mutterlauge roch deutlich nach Kampfenhydrat, doch konnte kein zweites Phenylurethan erhalten werden. Ein ergänzender Versuch mit rohen Kampfenhydrat brachte einiges Licht über seine Indifferenz gegen Carbanil. Bei mehrwöchentlichem Stehen fand auch hier dieselbe unter Wasserabspaltung verlaufende Carbanilidbildung statt. Erst beim Erhitzen erhielten wir, und zwar nur mit grosser Schwierigkeit, das bisher unbekannte, bei 89° schmelzende *Phenylurethan des Kampfenhydrats*, $C_6H_5 . NH . CO . OC_{10}H_{17}$, konnten aber, aus den oben angedeuteten Gründen, kein zweites Phenylurethan auffinden.

Trotz diesen experimentellen Schwierigkeiten darf man wohl, sowohl auf Grund der eingangs erörterten Synthese der beiden tertiären Alkohole wie auch ihrem allgemeinen Verhalten nach, als feststehend betrachten, dass
Methylkampfenilol und Kampfenhydrat geometrisch isomer sind (vergl. die Formeln VI. und VII. oben).

Über die wahre Konfiguration der beiden Alkohole könnte man höchstens nichts beweisende Raumformeln aufkonstruieren, worauf ich indes verzichte.

Der experimentelle Teil enthält ferner den *strukturellen Identitätsnachweis für die Chloride der Formel* $C_{10}H_{17}Cl$, *welche einerseits aus Kampfen durch Addition von Chlorwasserstoff, andererseits durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus Borneol bezw. Isoborneol entstehen*, insofern sie nämlich sämmtlich dasjenige in Kampfenhydrat übergehende Chlorid als *Hauptbestandteil* enthalten, das früher als *α-Kampfenhydrochlorid* bezeichnet wurde. Dieser Hydrochlorid besitzt die früher nicht festgestellte Strukturformel



Dagegen liess es sich nicht feststellen, welche Konfiguration (vergl. oben die Formeln VIII. oder IX.) diesem Hydrochlorid zukommt. An den Experimenten waren hauptsächlich Hr. Stud. H. Mikkonen sowie mein Privatassistent, Hr. T. A. Siitonen beteiligt.



Experimenteller Teil.

1. Untersuchung des rohen Kampfenhydrats.

Die Ausführung dieses Teils der Arbeit bezweckte die Feststellung, einerseits ob verschiedene Kampfenhydrate bei der Einwirkung von verdünntem Alkali 1) auf die durch Addition von Chlorwasserstoff an Kampfen, bezw. 2) und 3) auf die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borneol und Isoborneol entstehenden Chloride $C_{10}H_{17}Cl$ entstehen, und andererseits, wenn dies teilweise oder vollständig der Fall ist, ob Methylkampfenilol als Begleiter des Kampfenhydrats auftritt. Die als Ausgangsmaterial angewandten Chloride wurden in folgender Weise erhalten:

1) Zur Darstellung von Kampfenhydrochlorid wurden zweimal je 100 g Kampfen (Siedep. 158—159°; $[\alpha]_D = +40{,}9$) in 40 cm³ absoluten Äther gelöst und die berechnete Menge Chlorwasserstoff eingeleitet. In der einen Probe fand die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur (Probe 1 a), in der anderen unter Eiskühlung (Probe 1 b) statt. Nachher wurde der Äther mittels eines trocknen Luftstromes aus den beiden Produkten entfernt, und der fast trockne Rückstand einige Zeit auf porösen Tellern liegen gelassen.

Für die Darstellung der oben als 2) bezw. 3) bezeichneten Chloride $C_{10}H_{17}Cl$ wurden nach Wallach [1]) je 45 g Borneol [2]) bezw. Isoborneol [3]) zu je 60 g mit 80 ccm Petrol-

---

[1]) Annalen d. Chemie **230**, 231 (1885); B. **25**, 919 (1892).

[2]) Gewöhnliches *l*-Borneol aus sibirischen Fichtennadelöl (Fp. 202—204°).

[3]) Gereinigtes, syntetisches, inaktives Isoborneol des Handels (Fp. 210—212°).

äther in einer Retorte überschichteten Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen gegeben. Nach beendigter Reaktion wurde vom überschüssigen Phosphorchlorid abgegossen und mit kaltem Wasser geschüttelt, und zuletzt noch etwa vorhandenes Phosphoroxychlorid mit etwas Alkohol beseitigt und der Überschuss von Alkohol durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Nachher wurde der Petroläther verdunstet, und die zurückbleibenden Chloride $C_{10}H_{17}Cl$ auf porösen Tellern getrocknet.

Die Schmelzpunkte der Rohchloride sind weiter unten in den Tabellen I. und II. angegeben.

Zur Überführung der vier Rohchloride in die zugehörigen Alkohole (Kampfenhydrat) wurde in folgenden Weise gearbeitet. 100 g frisches Calciumoxyd wurden mit 200 ccm Wasser auf einmal übergossen, damit ein möglichst fein verteiltes Kalkhydrat entstehen würde, und nachher noch anderthalb Liter Wasser zugegeben. Mit diesem Kalkmilch wurden je 100 g der betreffenden Chloride während 12 Stunden bei 60°, gegen Ende 80°, gut verrührt. Nach dieser Zeit zeigten sich kleinere mit Äther abgeschiedene Proben als chlorfrei. Die erhaltenen Produkte wurden mit Dampf abdestilliert und in Äther aufgenommen. Bei der vorhergehenden Dampfdestillation schieden sich sämmtliche vier Proben in den Kühlrohr völlig fest ab. Jedoch war der Schmelzpunkt der zuerst übergehenden Anteile etwas niedriger. Der Geruch war bei allen Proben die für Kampfenhydrat charakteristische fischartige. Die erhaltenen Alkohole wurden nachher zweimal aus einer bei 33—42° siedenden Petroläther (Pentan) dreimal umkrystallisiert.

In folgenden Tabellen I. und II. sind *die Schmelzpunkte* der ursprünglichen rohen Chloride, ferner die der daraus entstandenen rohen sowie der 1-, 2- bezw. 3-Mal umkrystallisierten Kampfenhydrate, und zwar von zwei verschieden Darstellungen, enthalten. Ein Vergleich zeigt, dass dabei nicht unbeträchtliche Schwankungen in den Schmelzpunkten der Rohprodukte auftreten können.

Tabelle I. Schmelzpunkte.

Ausgangsmaterial	Die rohen Chloride	Die rohen Kampfen-hydrate	Nach dem ersten Um-krystalli-sieren	Nach dem zweiten Um-krystalli-sieren	Nach dem dritten Um-krystalli-sieren
1 a) aus Kampfen . . .	122—131°	116—120°	134—138°	148—151^{6}	Keine Erhöhung
1 b) » » . . .	136—141°	122—125°	136—140°	147—151°	»
2) » Borneol . . .	120—123°	126—132°	142—150°	153—161°	167—160°
3) » Isoborneol . .	135—140°	129—134°	145—150°	150—151°	Keine Erhöhung

Tabelle II. Schmelzpunkte.

Ausgangsmaterial	Die rohen Chloride	Die rohen Kampfen-hydrate	Über 190° siedendes destilliertes Kampfen-hydrat	Nachher einmal umkrystallisiertes Kampfen-hydrat
1 a) aus Kampfen . .	129—131°	120—121°	136—140°	147—150°
1 b) » » . .	133—135°	122—125°	136—140°	147—150°
2) » Borneol . .	136—139°	128—132°	105—110°	145—150°
3) » Isoborneol .	143—146°	129—135°	123—127°	148—151°

Um festzustellen, ob die aus den Chloriden 1 a) und 1 b) sowie 2) und 3) erhaltenen Alkohole identisch waren, wurden noch die Schmelzpunkte der Mischungen gleicher Teile dieser in der Tabelle II, letzte Spalte, erwähnten Alkohole ausgeführt, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

Tabelle III.

Angewandtes Versuchsmaterial	Schmelzpunkt desselben	Schmelzpunkt des Gemenges
Kampfenhydrat aus Kampfenhydrochlorid 1 a)	147—150°	148—150°
» » Bornylchlorid	145—150°	
» » Kampfenhydrochlorid 1 a)	147—150°	146—150°
» » Isobornylchlorid	148—151°	
» » Bornylchlorid	145—150°	147—151°
» » Isobornylchlorid	148—151°	

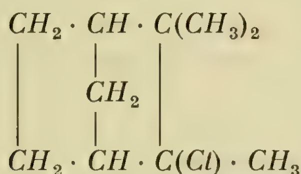
Keine Schmelzpunktserniedrigung war also zu beobachten.

Verhalten der verschiedenen Alkohole gegen Essigsäureanhydrid. Da Moycho und Zienkowski[1]) angegeben hatten, dass das Methylkampfenilol beim Erwärmen mit diesem Reagenz auf 60° vollständig in das entsprechende Acetat übergeht, so wurde das Verhalten der oben aus Kampfenhydrochlorid, Bornyl- bezw. Isobornylchlorid (je 10 g) erhaltenen rohen Alkohole zum Essigsäureanhydrid (20 g) bei 5-stündigen Erhitzen auf 60° studiert, um womöglich etwa beigemengtes Methylkamphenilol vom Campfenhydrat zu trennen. Um selbst Spuren von Mineralsäuren zu entfernen, die eine Kamphenbildung bezw. Isobornylacetatbildung herbeiführen könnten, wurde zu jeder Probe 1 g geschmolzenes Natriumacetat zugegeben. Nach beendigter Einwirkung wurden die Proben mit Wasser erwärmt, um das überschüssige Anhydrid zu entfernen, mit Soda neutralisiert, das Produkt in Äther aufgenommen und der Äther entfernt. Beim Destillieren wurde gefunden, dass kein Ester entstanden war, wohl aber hatte sich ein Teil der Alkohole in Kampfen verwandelt. Dass der unveränderte Teil nicht

[1]) Loc. cit.

aus Methylkampfenilol besteht, liess sich daraus entnehmen, dass er sich bei dreimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin mit dem Schmelzpunkt 136—138°, 140—145° bezw. 148—150° abschied. Alle Proben verhielten sich ähnlich.

Aus diesem Ergebnis sowie daraus, dass die sowohl aus Kamphenhydrochlorid wie aus Bornyl- bezw. Isobornylchlorid erhaltenen und vorgereinigten Alkohole die gleiche Löslichkeit in verschiedenen Solventien, und besonders im Ligroin, aufwiesen, und ferner, dass die aus der Tabelle III (s. o.) hervorgehenden Gemischproben aller dieser Alkohole keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigten, geht die Identität aller dieser Alkohole hervor. *Sie stellen sämtlich Kampfenhydrat dar.* Da man keine Umlagerung bei der milden Alkalibehandlung mit Kalkmilch zu befürchten hat, geht hieraus ferner die schon im theoretischen Teil (S. 8) hervorgehobene Tatsache hervor, dass *Kampfenhydrochlorid, Bornylchlorid und Isobornylchlorid sämtlich identisch sind* [1]), sowie dass ihre Konstitution durch die Formel



zu veranschaulichen ist.

Einwirkung von siedendem Acetanhydrid auf Kampfenhydrat. Unter diesen Umständen findet eine Esterbildung z. T. statt. 40 g Kampfenhydrat wurden mit 80 g des Anhydrides, unter Zusatz von 4 g geschmolzenen Natriumacetat, anderthalb Stunden gekocht. Nach Zersetzen des überschüssigen Anhydrides mit heissem Wasser, Neutralisieren mit Soda und Isolierung des Produktes mit Äther, wurde der ölige Rückstand bei gewöhnlichem Druck bis

---

[1]) Damit wird nicht behauptet, dass nicht die rohen Chloride, und besonders das Kampfenhydrochlorid, kleinere Mengen anders konstituierter und vielleicht stereomerer Bestandteile enthalten könnten (vergl. S. 4, Fussnote 1).

170°, der Rest im Vacuum bei 14 mm destilliert. Die Hauptmenge ging bei 103—105° über und betrug 8,5 g. Das spec. Gewicht war $d_{15}^{15} = 0{,}9852$. Die Analyse zeigte, dass ein Ester $C_2H_3O . O . C_{10}H_{17}$ in annähernd reinem Zustande vorlag:

0,2430 g Substanz gaben 0,6490 g CO_2 und 0,2392 g H_2O
Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2$: C 73,47 %; H = 10,20 %
Gefunden : C 72,83 » ; H = 10,89 »

Beim Verseifen mit Kali wurde ein Rohalkohol erhalten, der bei 140—155° unscharf schmolz. Bei mehreren Umkrystallisationen aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt schliesslich auf 190—195°. Der Alkohol war demnach wahrscheinlich ein Gemisch von Kampfenhydrat und Isoborneol. Ein Teil des Kampfenhydrats hätte sich also in der angegebenen Weise direkt esterifiziert, ein anderer Teil wäre (wahrscheinlich über intermediär gebildetes Kampfen) in Isobornylacetat verwandelt worden, was dem von Moycho und Zienkowski beobachteten gleichen Umwandlung (S. 12) des Methylkampfenilols in Isobornylacetat entspricht.

Phenylurethan des Kampfenhydrats. Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass Karbanil, $CO : NC_6H_5$, auf das Kampfenhydrat bei gewöhnlicher Temperatur nur eine langsam verlaufende Wasserabspaltung und darauf beruhende Bildung von Karbanilid, $CO(NH . C_6H_5)_2$, hervorruft, so wurden die Versuche durch Erhitzen ergänzt. Je 10 g Kampfenhydrat aus Kampfenhydrochlorid und Isobornylchlorid wurden mit der berechneten Menge (8,0 g) Karbanil versetzt und zuerst 15 Tage lang bei gewöhnlicher Wärme stehen gelassen, wobei sich in den beiden Proben 1,077 g bezw 1,045 g Karbanilid abschieden. Die flüssigen Anteile wurden dann vereinigt und bei 10 mm Druck bei 60° das überschüssige Karbanil abdestilliert. Der flüssige Rückstand wurde zur Verdunsten des überschüssigen Kampfenhydrats auf einem grossen Urglas in Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. In dieser Weise konnte das Urethan krystallinisch abgeschieden werden. Die Krystalle wurden mit wenig Ligroin bearbeitet, die Mutterlange abgesaugt, und der Rückstand aus verd.

Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 89°; Sinterung fand schon bei 85—89° statt. Analyse:

0,081 g Substanz gaben 4,2 ccm N von 22° Temp. und 737 mm Druck.
Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_2$: $N = 5{,}13$ %.
Gefunden : $N = 5{,}36$ » .

Mischproben dieses Urethans mit dem Urethan des Methylkampfenilols (Fp. 126°) schmolzen bei 95—110°.

Nach Erhitzen des Kampfenhydrat-Urethans mit alkoholischem Kali 4 Stunden lang auf 120° im Rohr wurde das Kampfenhydrat allerdings, wegen der kleinen angewandten Menge, nicht in reinen Zustande isoliert, der feste Alkohol zeigte aber den charakteristischen Geruch dieses Körpers.

2. *Über Methylkampfenilol.*

Moycho und Zienkowski[1]) haben leider nicht angegeben, wie sie diesen Körper dargestellt haben. Dieser Kenntnis wäre aus dem Grunde wichtig gewesen, da es mir trotz wiederholter Versuche nicht gelang, die Angaben der genannten Forscher über gewisse Eigenschaften des Methylkampfenilols, wie Schmelzpunkt, Umkrystallisierbarbeit aus Petroläther usw., zu bestätigen. Auch der Schmelzpunkt des Urethans und der Siedepunkt des Acetates zeigten Abweichungen.

Reinigung des Kampfenilons. 103 g von einem *d*-Kampfen mit der Drehung $[\alpha]_D^{18,5} = +40{,}9°$ über das Kampfennitrosit bezw. Nitrosat dargestelltes Kampfenilon, das ich Hrn Magister Phil. A. M. Nordström verdanke, wurde in der folgenden Weise völlig rein erhalten. Bei der Destillation unter 12 mm Druck gingen 1) bei 76—78° 85,2 g, 2) bei 78—91° 15 g über; der gelbe Kolbenrückstand betrug 2 g. Bei erneutem Fraktionieren destillierten von der Fraktion bei 12 mm

[1]) Annalen der Chemie 340, 58 (1905).

1) unter 75° 6,7 g, 2) bei 75—76° 64,2 g. Dem Rückstand dieser Destillation wurde die obige Fraktion 2) zugegeben, und davon destillierten nunmehr 19.2 g bei 76—78°. Der Schmelzpunkt der Fraktion 75—76° war 41—41,25°. Um den Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck festzustellen, wurden 4 g der letzteren Menge bei 763 mm fraktioniert, wobei 1) 0,8 g unter 191°, 2) 2,8 g bei 191 bis 192° übergingen; Rückstand 0,5 g. Die Fraktionen 1) und 2) wurden mit der Hauptmenge vereinigt und mit einem kurzen Dephlegmator destilliert, wobei 50,2 g ganz konstant siedeten. Zum Rückstand wurde die obige Vorfraktion 6,7 g sowie die Vakuumfraktion 76—78° gegeben, und beim Fraktioneren der vereinigten Menge, zusammen 30,8 g, gingen bei gewöhnlichem Druck 3,9 unter 191°, 18,2 g bei 191—192° über; darüber blieben als Rückstand 8,2 g. Aus der ursprünglichen Menge von 103 g resultierten also nach der Reinigung von reinem Kampfenilon 50,2 + 18,2 g = 68,4 g. Die beiden letzten Anteile wurden jedoch auseinander gehalten, und zur Methylkampfeniloldarstellung wurde nur der grösste Teil des ersten Anteiles angewandt.

Das reine Kampfenilon sott also unter 12 mm Druck bei 75—76°, unter gewöhnlichem Druck bei 191°. Die Drehung wurde in 50,46-proz. absolut-alkoholischer Lösung bei 18,5° bestimmt. Dichte der Lösung $d\,^{18,5}_{4} = 0{,}8775$; α_D in 1-dm-Rohr = +13,3, woraus $[\alpha]^{18,5}_{D} = +40{,}9$.

Darstellung des Methylkampfenilols. 7,93 g Magnesiumpulver wurden mit 50 cc absolutem Äther übergossen, und zu der gut gerührten Mischung 46,4 g in 25 ccm Äther gelöstes Methyljodid zugetröpfelt. Die dunkelgraue, noch wenig Magnesium enthaltende Suspension wurde möglichst vollständig in einen Tropftrichter gespühlt und in kleinen Portionen in den mit einem Rührer versehenen, einer gekühlten Mischung von 45 g reinen Kampfenilons und 50 ccm Äther enthaltenden Reaktionskolben eingelassen. Eine Reaktion war sobald zu beobachten. Nachdem alles Methylmagnesiumjodid eingeführt und mit Äther nachgespült worden war, wurde etwa 3½ Stunden erhitzt, wobei die Mischung bald hellgrau wurde. Nachher liess man das Ganze noch über Nacht warm stehen, zerlegte das Produkt mit

Eisstückchen und destillierte mit Dampf. Zunächst ging Äther, dann eine Ätherlösung und zuletzt der feste Alkohol, der im Kühler kondensiert und daraus durch Heissgehen in die gut gekühlte Vorlage getrieben wurde. Die abfiltrierten Stücke wurden zerkleinert, an der Pumpe abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt des Rohalkohols war 102—103°.

Zur Reinigung von Kampfenilon wurde das Methylkamphenilol in 110 cc Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 7,5 wasserfreier Soda versetzt sowie 6 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Die kalt gewordene Lösung bestand aus zwei Schichten, von denen die untere, wässrige entfernt und die obere mit Dampf destilliert wurde. Der feste Alkohol wurde in Äther aufgenommen und das Ganze mit 40 cc 33-proz. Natronlange versetzt und damit längere Zeit geschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Wasserbade abgetrieben und der Rückstand destilliert, anfangs vorsichtig, bis Alkohol, Wasser usw. entfernt worden waren. Bei Steigerung der Temperatur ging nachher nichts unter 203° über, folglich war das Produkt von Kampfenilon bezw. etwa gebildetem Kampfenilol frei. Bei 203—204,5° (Fraktion 1) gingen 7,6 g (die grösste Menge bei 204°) über. Die Hauptfraktion 2) 19.6 g destillierte bei 204,5 bis 205,5°, ein Nachlauf (Fraktion 3) 8,3 g bei 205,5 bis 209°, das meiste bei etwa 206°. Der Rückstand wog 1,0 g. Irgend eine Zersetzung wurde bei der Destillation nicht beobachtet. Die Schmelzpunkte waren für 1) 91—92,5°, 2) 95,5—97°, 3) 101—102°. Beim Umkrystallisieren von 1) aus ganz wenig Petroläther wurde nach dem Trocknen ein Schmelzp. von 94—96° erhalten.

Die Analysen der Fraktionen 1) bis 3) ergaben die Zahlen:

1) Substanz 0,1318 g; CO_2 0,3737 g; H_2O 0,1350 g:
C 78,07 %; H 11,46 %.

2) Substanz 0,1138 g; CO_2 0,3241 g; H_2O 0,1170 g:
C 77,67 %; H 11,50 %.

3) Substanz 0,1412 g; CO_2 0,4046 g; H_2O 0,1469 g:
C 78,15 %; H 11,64 %.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$: C 77,92 %; H 11,68 %.

Zur Bestimmung der Drehung wurde die Fraktion 2) angewandt. Eine 50,46-proz. absolut-alkoholische Lösung von $d^{18,5}_{5}=0,8712$ drehte im 1 dm-Rohr $\alpha_D=+5,97°$, woraus $[\alpha]^{18,5}_{D}=+16,6$.

Die Löslichkeit des Methylkampfenilols in Petroläther (Siedep. etwa 30—70°) war sehr gross, indem $^1/_5$ des Gewichts vom Lösungsmittel genügte, um die Substanz in der Wärme zu lösen. Die beim Stehen abgeschiedenen Krystalle liessen sich nicht auf porösem Teller absaugen, indem sich die Lösung sofort mit einer dünnen festen Haut umgab, weshalb die Flüssigkeit nicht eingesaugt wurde und auch nur sehr langsam verdunstete. Beim Pressen zwischen Fliesspapier und Stehen im Vakuum wurde fast immer ein niedriger schmelzendes krystallisiertes Produkt erhalten. Auch in anderen Solventien ist der Körper sehr löslich, so dass ein Umkrystallisieren nicht gelang.

Die Darstellung des Methylkampfenilols wurde auch umgekehrt durch *Eintröpfeln des Kampfenilons in dem Methylmagnesiumjodid* bereitet. Das Kampfenilon war hierbei, wie bei den Versuchen von M o y c h o und Z i e n k o w s k i[1]), als Nebenprodukt bei der Kaliumpermanganatoxydation von Kampfen zu Kampfensäure erhalten worden. Es hatte den Schmelzp. 41° und sott unter 7 mm Druck bei 72—75° (der grösste Teil bei 72°). Eine absolut-alkoholische Lösung von 47,69 % und $d^{21}_{4}=0,8706$ drehte im 1 dm-Rohr $\alpha_D=+11,49°$, woraus $[\alpha]_D=+27{,}67$. Das Semicarbazon schmolz bei 223—224°.

39 g des Kampfenilons, in der zweifachen Äthermenge gelöst, wurden während einer halben Stunde unter gutem Rühren in eine aus 6,9 Mg und 40 g Methyljodid bereiteten Lösung bezw. Suspension von Methylmagnesiumjodid in 50 g abs. Äther eingetröpfelt. Bei jeder Zugabe von Kampfenilon trat lebhafte Reaktion ein. Nachher wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, Eis zugesetzt und sonst das Produkt wie oben isoliert. Eine zweite Portion wurde ähnlich aus 50 g Kampfenilon bereitet. Aus dieser Gesamt-

[1]) Annalen der Chemie **340**, 60 (1905).

menge von 89 g Keton wurden nach der Wasserdampfdestillation ein Vorlauf, der eingetrocknet 17,4 g wog und bei 82—83° schmolz, sowie eine Hauptmenge von 69,7 g Methylkampfenilol (Fp. etwa 85°) erhalten. Diese Mengen wurden vereinigt und wie oben zur Entfernen etwa nicht beteiligten Kampfenilons mit Hydroxylamin behandelt. Nach erneuter Dampfdestillation schmolz die trockne Masse bei 93—95°. Eine absolut-alkoholische Lösung von 47,47 % und spec. Gewicht $d\,^{21}_{4} = 0{,}8795$ drehte in 1-dm-Rohr $\alpha_D = +5{,}32°$, woraus $[\alpha]_D = +12{,}7$. Zur Auflösung dieses Kampfenilols in der Wärme genügten schon 1,5 g Petroleumhexan *(Kahlbaum)*. Die erhaltenen Krystalle schmolzen nachher bei 96°.

Wie ersichtlich, erhält man auch bei letzterer Arbeitsweise Methylkampfenilol in guter Ausbeute. Jenes ist niedrig schmelzend, und der Schmelzpunkt steigt auch hier kaum über 100°, während Moycho und Zienkowski 117—118° angeben.

Darstellung des Phenylurethans des Methylcamphenilols. Je 1 g der drei obigen Fraktionen 1) 203—204,5°, 2) 204,5—205,5° und 3) 205,5—209° wurden mit 0,773 g Karbanil, $OC:N.C_6H_5$, und 2 g über Natrium destilliertem Petroläther versetzt und eine Woche damit in geschlossenen Gefässen stehen gelassen. Dabei schieden sich — ähnlich wie bei dem Kampfenhydrat (s. o.) — etwas Karbanilid, $CO(NH.C_6H_5)_2$, in kurzen glänzenden Prismen vom Schmelzp. 236,5° ab. Nach Verdunsten in evakuiertem Exsickator wurden feine Nadeln erhalten, die auf Thontellern abgesaugt und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen, die aus der Fraktion 1) bei 120°, die aus den Fraktionen 2) und 3) bei 123°. Hieraus ist ersichtlich, dass sämtliche Fraktionen aus Methylkampfenilol bestanden, die Fraktion 1) jedoch aus etwas verunreinigter Substanz. Die Krystalle von 2) und 3) wurden nochmals aus absoluten Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann bei 126°; Moycho und Zienkowski geben den Schmelzpunkt 127—128° an. Hieraus geht die Identität unseres Methylkamphenilols mit dem der

---

[1]) Annalen der Chemie **375**, 353 (1910).

genannten Forscher hervor; wie sie aber den Schmelzpunkt 117—118° für ihr offenbar viel unreineres Material beim Umkrystallisieren aus Petroläther erhielten, ist nicht recht ersichtlich.

Wasserabspaltung beim Methylkampfenilol. 3 g dieses Alkohols wurden 2 Stunden lang mit 20-proz. Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht, die Säure nachher von dem beim Erkalten fest gewordenen Substanz abgegossen, diese mehrmals mit heissem Wasser geschmolzen und kräftig geschüttelt, mit $CaCl_2$ getrocknet und bis 170° destilliert. Das Destillat wurde noch in Gegenwart von Natrium überdestilliert und das bei 156—160° übergehende aufgenommen. Dem Geruch nach war Kampfen vorhanden, was durch den Schmelzpunkt 46,5 bis 47° bestätigt wurde. In 50-proz. Lösung polarisiert, wurde $[\alpha]_D^{17} = +20{,}9$ erhalten. Da das als Ausgangsmaterial angewandte Kampfen das spec. Drehungsvermögen 40,9 zeigte, war also der Betrag der Drehung während der vielen Manipulationen der Reihe: Kampfen → Nitrosit → Kampfenilon → Methylkampfenilol → Kampfen etwa auf die Hälfte erniedrigt worden.

Das Acetat des Methylkampfenilols. Nach Moycho und Zienkowski[1]) soll das Acetat durch Erwärmen des Alkohols mit etwa der gleichen Menge Essigsäureanhydrid auf 60° als bei 96—98° unter 10 mm Druck, bei 103—105° unter 14 mm Druck siedende Flüssigkeit entstehen, also etwas niedriger als Isobornylacetat sieden, welches bei 107° unter 13 mm Druck übergeht. Durch Verseifen erhielten sie den ursprünglichen Alkohol mit dem Schmelzp. 116° zurück.

Beim Wiederholen dieser Arbeit wurden 9 g Methylkampfenilol und 10,5 g Essigsäureanhydrid 18 Stunden lang in einem auf 60° erwärmten Wasserbad erwärmt, doch war keine Esterbildung zu bemerken, sondern der ursprüngliche feste Körper wurde nach dem Entfernen des Anhydrids aus einer Probe zurückerhalten. Nachher wurde die Mischung 26 Stunden im kochendem Wasserbade erhitzt, wobei die Esterbildung erfolgte. Das Produkt wurde mit heissem Wasser

[1]) Annalen d. Chemie **340**, 60 (1905).

geschüttelt, die Säure mit Soda entfernt, das Öl mit Wasser zweimal gewaschen, in Äther aufgenommen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wog die eigentümlich esterartig riechende Flüssigkeit 9,9 g. Bei 14 mm Druck destillierte ein Vorlauf von 1,3 g bei 85—96°, bei 96—99° 1,4 g und die 5,6 betragende Hauptfraktion ging unter 11 mm Druck bei 100—102° über. Ein zum Vergleich destilliertes Präparat von 9,2 g Isobornylacetat aus der Sammlung ging fast vollständig (8,8 g) über bei 11—12 mm bei 101—102°.

Die aus Methylkampfenilol erhaltene Hauptfraktion zeigte das spec. Gew. $d_4^{18} = 1{,}0003$. Sie wurde analysiert:

0,2506 g Substanz gaben 0,6778 g CO_2 und 0,2297 g H_2O;
Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2$: C 73,47 %; H 10,20 %.
Gefunden : C 73,69 » ; H 10,18 ».

Bei der Polarisation in 0,5 dm-Rohr war $\alpha_D = +9{,}47°$, also $[\alpha]_D = +18{,}93$.

Die Verseifung mit alkoholischem Kali fand viel schwieriger statt wie bei Bornyl- bezw. Isobornylacetat und dauerte 20—24 Stunden. Aus dem Produkt wurde mittels Wasserdampfs ein fester Körper erhalten, der nach dem Trocknen bei 112—114° schmolz und bei 203—205° siedete. Der Geruch war mit dem des Methylkampfenilols identisch.

Hieraus ergiebt sich, dass Methylkampfenilol mit Essigsäureanhydrid, obwohl schwierig, ein Acetat bildet und nicht, wie das Kampfenhydrat,[1] grösstenteils in Kampfen und Wasser zerfällt.

3. *Verhalten gegen kochende Essigsäure.*

Zum Vergleich wurden Kampfenhydrat und rohes Methylkamphenilol mit der achtfachen Menge Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumacetat kurze Zeit gekocht.

1) 10 g Kampfenhydrat, 80 g Eisessig und 2,5 g geschmolzenes Natriumacetat wurden während 1 Stunde im Sieden gehalten. Nach dem Zusatz von Wasser wurde mit Äther

ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit genügend verd. Natronlauge geschüttelt, mit Wasser zweimal gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers resultierten 8,55 g. Beim Destillieren ging von dieser Menge fast alles vor 160° über (Schmelzpunkt des erstarrenden Destillates 43—44°). Der Körper stellte also Kampfen dar. Über 170° blieben etwa 1,5 g eines esterartigen, nicht untersuchten Öles zurück, das dem Geruch nach weder Bornyl- noch Isobornylacetat darstellte.

2) 10 g rohes Methylkampfenilol (nicht destilliertes, vom Schmelzpunkt etwa 85°) wurden ähnlich mit 60 g Eisessig und 2,5 g geschm. Natriumacetat eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Das Produkt wurde wie bei der Probe 1) isoliert. Es destillierten von dem halbflüssigen, nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier bei 95° schmelzenden Rückstand des Ätherextraktes (9 g) bis 180° 0,5 g unter rascher Temperatursteigerung, bei 180—196° 1,2 g, bei 196—202° 6 g, Rückstand 0,5 g. Die Hauptfraktion schmolz ungereinigt bei 72° und roch etwas nach Isobornylester.

Beim einstündigem Kochen mit Eisessig geht also das *Kampfenhydrat fast vollständig in Kampfen über*, während *Methylkampfenilol nur wenig affiziert* wird. Hier liegt also ein deutlicher Unterschied in dem Verhalten der beiden Alkohole vor.

Ein weiterer Unterschied der beiden sich sonst so ähnlich verhaltenden Alkohole liegt in der oben (S. 14 u. 19) erörterten Tatsache vor, dass Methylkampfenilol *schon beim Stehen mit Phenylisocyanat* sein Phenylurethan, während Kampfenhydrat *erst beim Erhitzen* mit dem Reagenz das entsprechende Phenylurethan liefert.

4. *Einfache Methode zur Unterscheidung von Borneol, Isoborneol, Methylkampfenilol und Kampfenhydrat.*

Wenn man je 0,5 g dieser vier Alkohole in 0,5 ccm Eisessig in engem Probierröhrchen kalt auflöst, zu jeder Probe einen kleinen Tropfen (etwa 0,025 g) verdünnter Schwefelsäure

(1 vol. konz. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser) zugiebt, nachher die Probe auf einer etwa 2 cm hohen Bunsenflamme bis zum deutlichen Aufsieden erhitzt und sofort nachher unter der Wasserleitung abkühlt, so zeigen die erhaltenen Flüssigkeiten folgendes Verhalten:

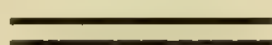
Borneol (l-Borneol aus sibirischen Fichtennadelöl, Fp. 202—204°) löst sich erst beim Kochen in der Flüssigkeit auf und scheidet sich wieder beim Abkühlen in Krystallen sofort aus.

Isoborneol (inaktives synthetisches vom Schmp. 208—210°): die Flüssigkeit trübt sich etwas beim Abkühlen, die Trübung verschwindet aber bald in der Kälte und die Flüssigkeit wird wieder klar, ohne dass eine Schichtbildung stattfindet.

Methylkampfenilol (bei 204—206° siedend) trübt sich beim Erkalten, bildet aber beim Abkühlen keine deutliche Schicht.

Kampfenhydrat trübt sich schon vor dem Kochen und bildet beim Abkühlen eine deutliche Schicht, mit der etwaigen Schichtstärke 1 : 2.

Zum Hervorrufen obiger Erscheinungen muss der betreffende Alkohol völlig trocken sein.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 13.

Redogörelse för fortgången af de astrofotografiska arbetena å observatoriet i Helsingfors under tiden Juni 1913 till Maj 1914.

Af

Anders Donner.

(Meddeladt den 16 december 1914.)

Fotografiska upptagningar.

Det fotografiska arbetet vidtog den 14 augusti. Årets särskilda månader hafva sedan gifvit oss följande antal för fotografering använda kvällar: augusti 4, september 11, oktober 9, november 5, december 9, januari 8, februari 6, mars 4, april 11 och maj 4. Den sista ordinarie observationskvällen var den 18 maj. Höstsidan af året hade sålunda att uppvisa 38, vårsidan 33, och hela året 71 observationsnätter. Då det genomsnittliga antalet utgör 60, bör således året 1913—1914 betecknas såsom mycket gynnsamt; och gäller detta såväl om hösten som våren, hvilka hvardera förete ett större antal observationstillfällen än vanligt.

Under året hafva främst kompletterats *nyupptagningarna för den fotografiska stjärnkatalogen.* Härför hafva tagits sammanlagdt 91 plåtar, hvaraf en del utgör duppletter till tidigare, som af en eller annan anledning ansetts böra ersättas med nya. Om ock något sådant utbytande ännu framdeles

möjligen kan befinnas önskvärdt, så är dock serien af nyupptagningar af katalogfotografier väsentligen att betraktas såsom komplett.

I redogörelsen för senaste år karaktäriserades den plan, i enlighet med hvilken material skulle hopbringas för en undersökning afseende anslutningen af de *fotografiska storleksklasserna* för stjärnorna inom vår zon till ett system, gemensamt för hela den fotografiska stjärnkatalogen och himmelskartan. Härvid skulle vissa till zonen hörande regioner fotograferas så, att en och samma plåt skulle innehålla såväl en af dessa som ock poltrakten, hvilken sålunda komme att afgifva jämförelseobjekten till bestämmande af stjärnornas storleksklasser inom samtliga regioner. Tvänne serier af plåtar skulle tagas, den ena med lång exposition, afseende kartplåtarnas anslutning, den andra med kortare expositioner för bestämmande af storleksklasserna å katalogplåtarna.

Antalet sådana typiska regioner utgör enligt den af oss uppställda detaljerade planen 33. De sammanfalla med följande numror af de i fortlöpande följd efter stigande rektascensioner — och, där denna är lika, efter stigande deklinationer — numrerade områdena för våra katalog- och kartregioner: N:o 28, 32, 70, 112, 154, 196, 238, 280, 322, 364, 367, 406, 448, 490, 542, 546, 584, 588, 623, 665, 668, 707, 749, 752, 791, 833, 875, 917, 920, 959, 963, 1001 och 1004.

Arbetet fortskrider tämligen långsamt, emedan det ställer särskilda villkor, som på långt när icke alltid äro uppfyllda vid alla de tillfällen, då eljest fotografering kan ske: frånvaron af moln öfver hela himmelen, genomskinlig och lika luft i olika väderstreck, frihet från månsken o. d. Det händer därför ock ofta, att påbegynta plåtar måste redan under fotograferingens fortgång kasseras, färdiga åter efter senare skeende granskning. Senaste arbetsår har gifvit oss 17 fotografier af katalogregioner och 20 kartplåtar. Af de 33 regionerna äro ännu otagna för katalogen 12, för kartan 10. Ett par af de redan tagna torde böra förnyas. De öfriga böra vara acceptabla.

Under planeten *Saturnus*' för fotografering vid observatoriets polhöjd f. n. gynnsamma läge hafva vi önskat bidraga

till samlandet af material till bestämmande af dess månars rörelse. Härför hafva ett antal plåtar af planeten tagits med lämpliga expositionstider, hvarvid ock afsetts att på samma plåt för bestämmande af skala och orientering taga en fotografi af de i dess närhet stående Hyaderna. Upptagningarnas regelbundna fortgång har emellertid till en viss grad hindrats af att den för dem lämpliga tiden ofta sammanfallit med den för fotografierna till fixerande af storleksklasserna, hvarför endast 5 sådana plåtar erhållits.

En annan plan var fastställandet af *parallaxen* för stjärnorna δ och γ Cassiopejae, hvilka af observatorn mag. Y. Väisälä användts vid hans observationer med det transportabla passageinstrumentet till bestämmande af polhöjdens föränderlighet. Detta skulle ske genom fotografier tagna enligt samma program som vid våra tidigare serier af plåtar för parallaxbestämning för olika objekt. Tyvärr har den sista serien af upptagningar å samma plåtar icke kunnat erhållas, hvarför arbetet måste påbörjas ånyo.

Från den 13 till den 26 oktober var astrografens objektiv anbragt på *polartuben*, hvarvid togos öfver så stor del af natten som möjligt fotografier till fastställande af himmelspolens läge. Därvid erhöllos in summa 6 plåtar, bland hvilka 2, en i hvardera af två om 180° skilda lägen af objektivet, äro afsedda att blifva föremål för mätning och bearbetning af professor Sundman.

Särskilda arbetsuppgifter, hvilka doktor Furuhjelm föresatt sig och för hvilkas skull ett antal plåtar tagits, beskrifvas af honom på min anhållan här, likasom ock den af honom utförda undersökningen af den för solförmörkelse-expeditionen hos firman *Otto Toepfer & Sohn* i Potsdam beställda, i början af april hit anlända *spektrografen*.

»För undersökning af ett antal stjärnor, hos hvilka en *föränderlighet* antingen konstaterats eller misstänkts, hafva under året verkställts 60 serier upptagningar af 5 olika regioner. Härvid hafva ofta upptagningarna af samma trakt under olika kvällar gjorts å samma plåt. Beträffande resultaten af detta fotograferingsarbete hänvisas till den

här nedan under rubriken »mätningar» ingående redogörelsen öfver arbetena med *stereokomparatorn*.

Efter det med stereokomparatorn en svag ledsagare till stjärnan *Capella* blifvit upptäckt, fotograferades ett antal regioner, där stjärnor med stark egenrörelse förekomma och af hvilka äldre upptagningar existera, i afsikt att undersöka, huruvida äfven dessa stjärnor vore åtföljda af ledsagare. Sex sådana fotografier togos, men ledde granskningen af dem icke till något positivt resultat. För särskilda andra undersökningar öfver egenrörelsestjärnor verkställdes ytterligare 8 serier upptagningar.

Med den särskildt för observerandet af den totala solförmörkelsen till observatoriet anskaffade *spektrografen*, hvilken först anbragtes vid astrografens fotografiska, sedan vid dess optiska tub, togos 95 fotografier, till öfvervägande del af solspektrum, men ock af månens och ett antal fixstjärnors spektra. Dessa fotograferingar, hvilka utfördes dels med spektrografens enprismiga, dels med dess treprismiga system, afsågo främst fokussering af instrumentets kameror, bestämmandet af plåtens lutning, fastställandet af den lämpligaste spaltbredden samt utrönandet af känsligheten för olika spektralfärger hos särskilda plåtsorter.»

För olika tillfälliga ändamål och såsom prof hafva ännu ett antal plåtar tagits. Hela utbytet för året utgör 328 plåtar, hvarvid dock de under en kväll verkställda upptagningarna af samma objekt räknats såsom en plåt, äfven om de anbragts vid sidan af dem af samma föremål en annan afton på samma materiella plåt tagna.

Det *fotografiska arbetet* har utförts af underchefen vid de astrofotografiska arbetena doktor Furuhjelm samt af assistenterna magister F. Iversen och studeranden A. Franck. Vid upptagningarna med polartuben har ock professor Sundman deltagit. Däremot har det af samma skäl som senaste år icke varit mig möjligt att taga aktiv del i fotograferingen.

Plåtarnas *utveckling* har omhänderhafts helt och hållet af doktor R. Furuhjelm, som äfven utfört den första granskningen af dem före deras inordnande i observatoriets

arkiv af fotografiskt material, likasom det med arkivets ordnande förbundna arbetet.

Mätningar.

Utmätningen af plåtar har under arbetsåret regelbundet fortgått och hafva däri fortsättningsvis deltagit fröknarna N. Helin, H. Stenbäck och A. Sohlström samt såsom från september månads början nytillträdande fröken Ringa Helin.

Mätningarna hafva ock fortskridit med god fart. Under året hafva mätts 30 plåtar, innehållande sammanlagdt 12,544 stjärnpositioner eller i medeltal 418 stjärnor för plåt. Af hela antalet till vår zon hörande katalogplåtar har hittills uppmätts 855, hvilka tillsammans uppvisa 214,322 stjärnpositioner. I medeltal finnas sålunda på hvarje af dessa plåtar 251 stjärnor. [1])

Zonen innehåller 1,008 plåtar. Af dessa återstå sålunda ännu 153 att mäta. Vid den princip för valet af till utmätning kommande plåtar, hvilken under de senaste åren följts, böra stjärnrika och stjärnfattiga plåtar fördela sig ungefär jämnt på de skilda arbetsåren. Detta ger sig ock tillkänna i konstantheten hos medeltalet af stjärnor för utmätt plåt. Under de 6 sista åren har detta varit: 393, 373, 396, 340, 404 och 418, eller i genomsnittligt medeltal 387 stjärnor å hvar plåt. Antager man detta såsom gällande i medeltal äfven för de ännu omätta 153 plåtarna, borde dessa komma att innehålla 59,211 stjärnor. Då omkring 12,000 stjärnpositioner mätts per år, kunde mätningen vara afslutad efter circa 5 år, hvad som ock svarar däremot att under de senare

---

[1]) I senaste års redogörelse har af misstag medeltalet af antalet stjärnor på hvarje af de dittills mätta plåtarna uppgifvits äfvenledes till 251; det rätta talet är 245.

åren med i allmänhet ganska stjärnrika plåtar ungefär 30 af dessa medhunnits hvart år.

Sammanräknas detta sålunda supponerade antal af ännu återstående mätningar med de redan utförda, finnes att hela Helsingfors-zonen komme att omfatta 273,533 stjärnpositioner eller i medeltal 271 stjärnor på hvar och en af de 1,008 plåtarna.

I min redogörelse för arbetsåret 1907—1908 har jag på grund af det material som då förelåg och som utgjordes af 146,425 positioner, fördelade på 679 plåtar försökt göra en motsvarande öfverslagsberäkning af det totala arbetet. Resultatet var då att man hade att vänta ett totalantal af 290,671 positioner eller 288 i medeltal för plåt. Den nya beräkningen bör såsom grundande sig på ett större och jämnare fördeladt material kunna anses vara säkrare, ehuru den icke analyserar materialet lika ingående som den förra. Ett återupprepande af den förra öfverslagsberäkningen med detta större material lönar sig dock knappast, om syftemålet endast är att vinna en föreställning om, huru lång tid mätningsarbetet ännu torde taga i anspråk. Det kan därvid icke vara fråga om annat än ett halft år mera eller mindre.

På grund af de båda beräkningarna antager jag att totala beloppet af stjärnpositioner å samtliga plåtar kommer att visa sig vara omkring 280,000. För mycket beror af den ställvis något olika stjärnrikedomen i olika deklinationer och än mera af plåtarnas individuella beskaffenhet och de betingelser under hvilka de äro tagna, främst luftens genomskinlighet, för att man för de återstående 153 plåtarna nu skulle kunna på ett par tusental när angifva deras sammanlagda stjärnantal.

Under arbetsåret slutfördes mätningen af de plåtar, hvilkas centra befinna sig vid 41 graders deklination. Därpå påbörjades och fortgick den regelbundna mätningen af dem med centrum vid 40 grader.

Likasom för alla tidigare mätta plåtar har jag äfven för de under året behandlade å de kartor, hvilka tjäna som ledning vid mätandet, med siffror utmärkt alla de stjärnor som skulle blifva föremål för mätning samt uppskattat deras

storleksklasser. Härvid hafva medtagits samtliga stjärnor af storleksklassen $11._1^m$ och ljusstarkare samt de svagare stjärnor, hvilkas storleksklass till följd af deras läge på plåten skenbart är nertryckt och som därför normaliter böra förekomma på angränsande plåtar. Vid kartornas genomgående hafva kartorna öfver de katalogplåtar, som delvis täcka den under behandling varandes område, rådfrågats, på det att, å dessa medtagna stjärnor äfven på den nu i fråga varande blefve mätta samt för kontrollens skull. På detta sätt har i själfva verket förfarits under hela arbetets fortgång. Där icke tecknade kartor hänförande sig till närbelägna katalogplåtar funnits, har kartplåten öfver samma region som den behandlade katalogplåten tjänat som kontroll och samtidigt med denna zon för zon genomgåtts. Kartplåten har därunder varit insatt i en för dylik genommönstring lämplig hjälpapparat.

Nya kartor hafva under året af fröknarna S o h l s t r ö m och R. H e l i n tecknats för sammanlagdt 27 plåtar.

Om sina arbeten med stereokomparatorn har doktor F u r u h j e l m på min anmodan nerskrifvit en redogörelse som här följer:

»Arbeten med stereokomparatorn.

I föregående års redogörelse öfver arbetena med stereokomparatorn omnämndes, att jag påbegynt en bestämning af samtliga större egenrörelser inom Helsingfors' observatorii fotografiska zon och att början skulle göras med stjärnorna tillhörande band IV af observatoriets fotografiska publikationer. Den förberedande granskningen af plåtarna, hvilken afser uppgörandet af en förteckning öfver de stjärnor, som uppvisa märkbara egenrörelser och hvilka därför skola mätas, slutfördes för nämnda band redan under sommaren 1913. Härefter vidtogo mätningarna, och hafva de under arbetsåret fortskridit så långt, att 102 af bandets 126 plåtar blifvit uppmätta. Mätningarna utföras sålunda, att för hvardera koordinaten tre inställningar göras på hvarje objekt såväl å den äldre som å den nyare plåten samt i tvänne om 180° skilda lägen af plåtarna. På hvarje stjärna komma sålunda

24 inställningar. Sammanlagda antalet objekt, hvilkas egenrörelser uppmätts, utgör för de här nämnda 102 plåtarna 1,571, alltså i medeltal 15 per plåt. Af dessa stjärnor förekomma omkring $3/4$ på tvänne plåtar; egenrörelsebestämningarna hänföra sig således till omkring 1,000 stjärnor. Dessutom hafva för hvarje plåt 8 jämförelsestjärnor medtagits för bestämmandet af plåtarnas konstanter, hvarför sålunda in summa 2,397 objekt, i medeltal 23 per plåt, blifvit uppmätta. Reduktionen af mätningarna har tillsvidare utförts blott för en ringa del af plåtarna.

Inför Vetenskaps-Societeten har tidigare omförmälts, hurusom med stereokomparatorn en svag ledsagare till stjärnan *Capella* blifvit funnen. Ett förelöpande meddelande härom har jag publicerat i »Astronomische Nachrichten» N:o 4715 under titeln »*Ein schwacher Begleiter zu Capella*». Numera föreligger en definitiv bestämning af egenrörelsen för nämnda ledsagare.

Beträffande egenrörelseundersökningarna bör ännu nämnas, att jag under året påbegynt en första granskning af *alla* till Helsingfors' fotografiska zon hörande katalogplåtar i afsikt att finna stjärnor, hvilkas rörelser äro större än 0".5 per år.

Under året hafva de fortskridande och de periodiska felen hos den del af mikrometerskrufven, som kommer till användning vid mätningarna, blifvit bestämda.

Vid den förberedande granskningen af plåtarna i stereokomparatorn egnas ock uppmärksamhet åt stjärnornas ljusstyrka, och antecknas härvid de stjärnor, hvilka säkert äro eller kunna förmodas vara *föränderliga*, men icke tidigare varit bekanta såsom sådana. Som ofvan nämnts, har ett antal af dessa stjärnor sedan i särskilda repriser fotograferats för ytterligare undersökningar af ljusväxlingarna. I tre fall har föränderligheten blifvit konstaterad med den säkerhet att jag ansett mig kunna härom meddela till »Astronomische Nachrichten». I denna tidskrifts nummer 4697 och 4733 lämnas under rubrikerna »*Zwei neue Veränderliche*» och »*Neuer Veränderlicher 21. 1914 Aurigae*» uppgifter om ljusväxlingarna hos dessa stjärnor. De tvänne förstnämnda ha

af »Astronomische Gesellschafts» kommission för föränderliga stjärnor upptagits i den definitiva förteckningen öfver dylika stjärnor under benämningarna *VX Aurigae* och *ST Lacertae*, medan den tredje ännu icke blifvit föremål för kommissionens granskning och därför tillsvidare bibehållit ofvannämnda provisoriska beteckning.

Beräkningar.

Härledningen af de ur mätningarna *direkt framgående rätvinkliga koordinaterna* sådana dessa erhållas ur mätningarna i hvardera läget af plåten tagna för sig har tätt följt själfva mätningarna i spåren och har under året utförts för 31 plåtar af fröknarna R. Helin, Sohlström och N. Helin.

Räknearbetena hafva för öfrigt varit koncentrerade på bearbetningen af plåtar hvilkas resultat komma att ingå i band I af observatoriets astrofotografiska publikation.

För samtliga dessa voro redan förut de ur mätningarna i hvardera läget af plåten framgående värdena på de rätvinkliga koordinaterna härledda. Den därpå följande operationen består i sammanslagningen af dessa två resultat till ett enda, hvarvid ock mikroskopfelen, utom »run» som redan vid förstnämnda beräkning observeras, tagas i betraktande. Denna härledning göres dubbelt dels genom att taga medeltalet af de två första värdena, dels genom att ur mätningarna i båda lägena på en gång beräkna deras samfälda resultat. Dessa kalkyler hafva af assistenterna Iversen och Franck utförts för sammanlagdt 28 plåtar och är härmed detta arbete utfördt beträffande samtliga till band I hörande plåtar äfvensom för de plåtar inom 23^h i rectascension hvilka behöfvas för anslutning till dessa i och för förbättrande af värdena på deras konstanter.

Beräkningen af *plåtkonstanserna* på grund af å plåten företrädda stjärnor, som ingå i Bonn och Lund A. G. zoner,

har af herrar Iversen och Franck utförts för 36 plåtar. Äfven detta arbete är därmed i det närmaste slutfördt för hela band I och angränsande plåtar på 23^h.

Med användande af de på dessa konstanter grundade reduktionsformlerna, hvilka af mig antecknats å räkneblanketterna, hafva fröknarna N. Helin och Stenbäck för tillsammans 51 plåtar beräknat de sålunda *förbättrade värdena på de rätvinkliga koordinaterna.*

Härefter har, från midten af februari, operationerna för *plåtarnas anslutning* till hvarandra i syfte att vinna förbättrade värden på plåtkonstanterna kunnat vidtaga. Härvid har gåtts så till väga, att herrar Iversen och Franck först antecknat numrorna för de stjärnor, hvilkas positioner å hvardera plåten skulle jämföras med hvarandra. Därpå hafva endera af fröknarna N. Helin och Stenbäck ur de tidigare räkningarna uttagit såväl de direkt ur mätningarna härledda som de för de första värdena på konstanterna förbättrade värdena på de rätvinkliga koordinaterna för dessa stjärnor äfvensom bildat dessas summa. Herrar Iversen och Franck hafva därpå bildat medeltalen, hvilka sålunda konstituerat tvänne fiktiva stjärnor, i hvilka resultaten af jämförelsen af två plåtar s. a. s. kondenserats. Till det medeltal, som funnits ur de direkt på mätningen grundade värdena på koordinaten, tilläggas de ur konstanterna framgående värdena på korrektionerna och bör resultatet stämma öfverens med medeltalet af koordinaternas förbättrade värden, hvarigenom en kontroll ernås. Positionerna för stjärnorna på den ena af de jämförda plåtarna uppreduceras därpå med tillhjälp af de i min publikation »*Sur le Rattachement de Clichés Astrophotographiques*» i Acta Soc. Scient. Fenn. T. XXI pagg. 5—10 ingående formlerna jämte tillhörande tabeller till hvad de hade varit på den andra denna delvis täckande plåten; och utföres denna reduktion såväl för enhvar af de egentliga stjärnorna som äfven för de fiktiva. Därpå bildas skilnaderna mellan de på detta sätt erhållna, från den ena plåten stammande värdena med dem från den andra plåten direkt framgående. Öfverensstämmelsen mellan medeltalet af dessa skilnader för de enskilda

stjärnorna och för de fiktiva kontrollerar definitivt beräkningarna vid jämförelsen. Dock är samstämmigheten icke absolut, emedan små kvadratiska termer härvid spela in. Samtliga sådana jämförelser hafva kalkylerats af herrar Iversen och Franck, under året för 65 anslutningar af plåtpar.

Differensen mellan de från den ena och från den andra plåten framgående värdena fördelas sedan jämnt på de två plåtarna, naturligtvis med olika tecken, och ger sålunda hvardera koordinaten af hvarje fiktiv stjärna anledning till en villkorsekvation för förbättrande af den enas likasom ock af den andras af de jämförda plåtarnas konstanter. Uppställandet och lösandet af dessa villkorsekvationer medhanns dock icke detta år.

Tryckningen af det under utgifning varande bandet af den fotografiska publikationen — bandet II — har under året raskt fortskridit. De sista arbetena för färdigställande af manuskriptet till detsamma hafva därunder ock slutförts, i det att doktor Furuhjelm däri infört de definitiva värdena på rektascensioner och deklinationer vid de 24 plåtar, vid hvilka detta ännu återstod att göra, och jag genomfört revisionen af storleksklasserna, där differenser af en half klass eller mera förefunnits, för 66 plåtar d. v. s. alla i bandet återstående. Doktor Furuhjelm har fortfarande samtidigt med nämnda arbete infört stjärnornas positioner och storleksklasser i den sedelkatalog, som ger sammanställningen af de olika bestämningarna för hvarje stjärna och som skall bilda underlaget för den slutliga stjärnkatalogen.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 14.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Acetaldehyd und Chloral.

Von

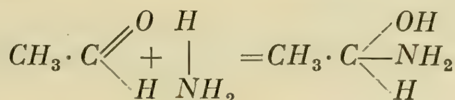
Ossian Aschan.

(Eingereicht den 18. Januar 1915; gedruckt den 12. Februar 1915).

I. Einwirkung von Ammoniak auf Acetaldehyd.

A. Historisches.

Seit der Entdeckung des Aldehydammoniaks seitens Liebigs [1]), liegen über den Verlauf der Reaktion zwischen Ammoniak und Acetaldehyd nur wenige Untersuchungen vor. Die Bildung des Aldehydammoniaks wurde anfangs als eine einfache Addition der Komponenten, unter Beteiligung der Doppelbindung der Karbonylgruppe, gemäss der bekannten Gleichung



$$CH_3 \cdot C \begin{cases} O \\ H \end{cases} + \begin{matrix} H \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = CH_3 \cdot C \begin{cases} OH \\ NH_2 \\ H \end{cases}$$

aufgefasst, welche noch ganz allgemein auch in den modernen Lehrbüchern angeführt wird. Auch das ursprüngliche Dar-

[1]) Aldehydammoniak wurde zuerst von Döbereiner beobachtet, aber von Liebig untersucht: Annalen der Pharm. **14**, 133 (1835); **22**, 273 (1837).

stellungsverfahren (s. u.) ist beibehalten worden. Das Aldehydammoniak wird als in grossen Rhomboedern krystallisierend, in Wasser leicht, in Äther sehr wenig löslich beschrieben. Der Schmelzpunkt soll bei 70—80° liegen; bei 100° soll der Körper unzersetzt destillieren. Allgemein bekannt ist die grosse Neigung des Aldehydammoniaks, sich unter Gelb- bis Braunfärbung in kurzer Zeit zu zersetzen, wobei amorphe Körper entstehen. Dies wird, den vorhandenen Angaben nach, durch die Einwirkung des freien Aldehyds erklärt, der durch die Kohlensäure der Luft entstehen soll [1]).

Die späteren Arbeiten über Aldehydammoniak beschränken sich, wenn wir einige weniger bemerkenswerte über die nicht besonders gut charakterisierten Zersetzungsprodukte derselben vorübergehen [2]), auf eine Reihe von Publikationen seitens Delèpine's [3]). Nach ihm wäre Aldehydammoniak als ein Hydrat, $(C_2H_5N)_3 . 3\,H_2O$, des *trimolekularen* Äthylidenimins, $(CH_3 . CH:NH)_3$, aufzufassen, ohne dass angegeben wird, ob das Wasser in dem Hydrat als »Konstitutionswasser» oder als Krystallwasser vorhanden ist. Beim Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure entweicht das Wasser, unter Bildung des freien, in grossen glänzenden Körnern krystallisierenden Äthylidenimins, das bei 85° schmilzt und bei 123—124° siedet. Sein aus Alkohol umkrystallisiertes Pikrat hat nach dem erwähnten Autor die Zusammensetzung $C_6H_{15}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH + C_2H_6O$. Dadurch sowie durch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol wird die Formel $(C_2H_5N)_3$ festgestellt. Bei 261° soll der Körper zu dem *einfachen* Äthylidenimin, $CH_3 . CH:NH$, völlig dissoziiert werden.

Der Körper $(C_2H_5N)_3$ wurde von Delèpine als symmetrisches Trimethylhexahydrotriazin (trimethyliertes Hexa-

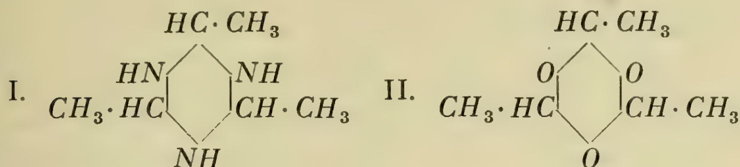
---

[1]) Ljubawin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 1684 (1885); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 7, 282 (1885).

[2]) Hydracetamid, Oxytrialdin, Oxypentaldin etc. Beilstein, Handb. 3 Aufl. I, S. 918.

[3]) Compt. rend. **125**, 952 (1897); **128**. 105 (1899). Bull. soc. chim. [3] **19**, 15 (1898); **21**, 58 (1899); Ann. chim. phys. [7] **16**, 106 (1899).

hydrokyanidin) aufgefasst (I.), wonach es als ein Triimonoderivat des Paraldehyds (II.) hervortritt:



Wenn diese Auffassung richtig ist, so wären zwei geometrisch isomere Formen zu erwarten, gemäss den schematischen Formeln [1]):

$$\frac{xxx}{\quad}; \quad \frac{x\ x}{x},$$

worin x Methyle bedeutet.

Die vorliegende Arbeit wurde ursprünglich vorgenommen, um das zweite geometrische Isomere des Triäthylidenimins womöglich darzustellen. Dies zeigte sich als unmöglich. Es wurden aber neue Brobachtungen gemacht, wodurch unsere Kenntnisse über die Einwirkung von Ammoniak auf Acetaldehyd erheblich und in interessanter Weise erweitert wurde. Bei der Ausführung der meisten nachstehenden Experimente bin ich von Hrn Stud. Yrjö Vaskio fleissig unterstützt worden.

2. *Darstellung des Aldehydammoniaks.*

Der Körper wurde anfangs nach dem alten Verfahren, durch Einleiten von trocknem Ammoniak in ein mit Eis-Kochsalz gekühltes Gemisch von 1 Teil Aldehyd (dem unter 25° destillierenden Teil des mit einem gut wirkenden Siederohr ausfraktionierten technischen Produktes) und 2 Teilen absolutem Äther dargestellt. Das dabei erhaltene Produkt

---

[1]) Diese Formeln entsprechen der bei Aschan, »Chemie der alicyklischen Verbindungen» (1905), S. 333 ff. benutzen Formulierung stereoisomerer alicyklischer Körper.

war anfangs weiss und krystallinisch, färbte sich aber schon in 12 Stunden gelb. Auch wenn man es mit absolutem Äther gewaschen und auf gebrauntem Ton abgesaugt hatte, trat die Färbung ein und zwar davon unabhängig, ob es an der Luft, über konz. Schwefelsäure oder Kalk im Exsickator, bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum aufbewahrt wurde. Das so dargestellte Produkt schmolz bei 92—94°, was in Anbetracht der in der Litteratur angegebenen Schmelzpunkt von 70—80° eine ziemliche Reinheit des Körpers anzeigte. Dasselbe ging aus einer K j e l d a h l-Bestimmung hervor:

Das aus 0,9750 g Substanz entwickelte NH_3 neutralisierte 15,7 cc n-H_2SO_4. Berechnet für C_2H_7NO : N=22,95 %; gefunden 22,55 %. Sie war daher in gewöhnlichem Sinne rein.

Trotzdem war darin irgend einer Fremdkörper vorhanden, der die Zersetzung des Aldehydammoniakes, und zwar anscheinend katalytisch, bewirkte, denn Präparate mit der obigen Zusammensetzung wurden bald in geschlossenen Gefässen bräunlich gefärbt. Weil die Färbung auch im Kalkexsickator zu bemerken war, so folgte daraus, dass diese Veränderung nicht auf der in der Litteratur angegebene Ursache, der Einwirkung von Kohlensäure der Luft, beruhen konnte.

Es wurde dann versucht, das frisch dargestellte Präparat durch Umkrystallisieren zu reinigen. Auf Zusatz von Äther zur konzentrierten Lösung des Aldehydammoniaks in absolutem Alkohol liess sich der Körper nicht ausfällen. Die warme Lösung von 5 g Aldehydammoniak in 35 g Essigester roch deutlich nach Ammoniak, schied aber beim Stehen in der Kälte gelbliche Krystalle aus, die bei 94—96° schmolzen und folglich reiner als das Ausgangsmaterial waren. Auch in warmem Benzol und Xylol ist der Körper unter schwacher Ammoniakentbindung etwas löslich, die Lösung scheidet aber nur wenig beim Erkalten ab.

In Wasser löst sich Aldehydammoniak weniger leicht als in Alkohol. Als eine grössere Menge der Substanz in heissem Wasser (auf 5 Tle derselben wendet man vorteilhaft 3 Tle Wasser an) aufgenommen wurde, krystallisierte beim Erhalten bezw. Abkühlen völlig farblose Krystalle aus, obwohl

das Ausgangsmateriel gelb und schon verändert worden war. Das reine Material schmolz nach dem Trocknen konstant bei 95—97°, was als der richtige Schmelzpunkt des Aldehydammoniaks anzusehen ist. Das Krystallisieren findet leichter statt, und das Produkt wird reiner und beständiger, wenn die kalte Lösung vorerst mit Äther geschüttelt worden war. Ein derartiges Präparat ist noch nach mehreren Monaten unverändert geblieben.

Zur Analyse des reinen Aldehydammoniaks wurde die abgewogene Substanz in Wasser gelöst, die alkalisch gewordene Lösung unter Zusatz von Phenolftalein mit titrierter Schwefelsäure farblos gemacht und mit Natronlange auf rot zurücktitriert. Unter diesen Umständen lässt sich die Bestimmung ziemlich genau ausführen, wenn man nachher noch Schwefelsäure zur Farblosigkeit vorsichtig hinzugiebt, bis die sonst beim kurzen Stehen zurückkehrende rote Farbe in 10 Minuten nicht mehr auftritt. Doch fallen die Zahlen immer etwas niedrig aus, wie folgende Bestimmung zeigte:

0,1111 g Substanz verbrauchten 12,0 ccm Schwefelsäure (Titer 7,94) sowie nachher 1,6 ccm Natronlange (Titer 4,1).

Berechnet für C_2H_7NO: $N = 22{,}95$ %; Gefunden: $N = 22{,}81$ %.

Die sofort eintretende stark alkalische Reaktion beim Auflösen von Aldehydammoniak in Wasser, ohne dass Ammoniak austritt, spricht sehr dafür, *dass der Körper selbst alkalisch reagiert.*

Ferner war die obige Beobachtung, dass sich Aldehydammoniak aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren lässt, für die Auffindung eines besseren Darstellungsverfahrens als das alte wichtig, wodurch das nicht nur für die vorliegende Untersuchung, sondern auch für andere synthetische Zwecke anwendbare Material leicht und zudem rein und haltbar darstellbar wurde.

Neues Verfahren zur Darstellung von Aldehydammoniak.

In 100 Gew.-Tle des mit einer Eiskochsalzmischung gekühlten Aldehyds (des unter 25° übergehenden Teiles einer

gut fraktionierten technischen Waare) wurden 200 ccm konz. wässiges Ammoniak (etwas mehr als die berechnete Menge; in jedem ccm waren 0,201 g NH_3 vorhanden) unter Bewegung tropfenweise zugesetzt. Die Mischung blieb dann, nach Zusatz von etwas Äther und Umschütteln, erst zwei Stunden bei gewöhnlicher Wärme und, nachdem die Kristallbildung eingetreten war, im Eisschrank 24 Stunden stehen. Die reichlich ausgeschiedenen, schön weissen Krystalle schmolzen bei 96—98°. Ausbeute 56 % der theoretischen Menge. Eigentümlich ist, dass die Ausscheidung nicht sofort nach dem Mischen der Komponenten, sondern erst nach einiger Zeit zu stande kommt, obwohl dieses unter starker Wärmeentwickelung stattfindet. Man kann, wie erwähnt, die Krystallausscheidung beschleunigen, wenn man die nach dem Mischen erhaltene Flüssigkeit mit Äther ausschüttelt, was übrigens auch auf die Haltbarkeit des Produktes vorteilhaft einwirkt, obwohl die Verunreinigungen, welche die bekannte Zersetzung des nicht umkrystallisierten Aldehydammoniaks bewirken, auch sonst in der wässrigen Mutterlange zu verbleiben scheinen.

Die über Kalk getrockneten völlig weissen Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1940 g Substanz gaben 0,2784 g CO_2 und 0,2002 g H_2O;
II. 0,9710 g » enthielten nach Kjeldahl eine Ammoniakmenge, die 15,7 ccm n-H_2SO_4 neutralisierte;
III. 0,1140 g Substanz, mit 20,8 ccm H_2SO_4 vom Titer 4,35 zerlegt, erforderten nachher zur Neutralisation 0,1 ccm $NaOH$ vom Titer 4,1.

Berechnet für C_2H_7NO:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	39,34 %	39,14 %	—	—
H	11,48 »	11,46 »	—	—
N	22,95 »	—	22,63 %	22,55 %

Als die Substanz zwei Wochen im geschlossenen Gefäss verweilt hatte, schmolz sie noch bei 95—97°. Noch nach

2 Monaten war sie kaum gelb gefärbt. Erst nach längerer Zeit trat eine deutlichere Zersetzung ein.

3. *Molekulargewichtsbestimmung des Aldehydammoniaks.*

Da man bisher wahrscheinlich kein ganz reines Aldehydammoniak unter Händen gehabt hat — daraus nämlich zu schliessen, dass der Schmelzpunkt in der Litteratur so niedrig (70—80°) angegeben wird — so war diese Bestimmung mit dem frisch dargestellten farblosen Material von erheblichem Interesse. Das kurz vorher beschriebene Aldehydammoniak wurde zu dem Zweck nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und über Kalk getrocknet. Dabei resultierten schlieslich 29 % der auf die ursprünglichen Mengen berechneten theoretischen Ausbeute.

1. *Wegen der ebullioskopischen Molgewichtsbestimmung* wurde das Verhalten des reinen Aldehydammoniaks zu verschiedenen Lösungsmitteln nochmals näher studiert.

In *Schwefelkohlenstoff* ist der Körper fast gar nicht löslich. Beim Kochen mit *Alkohol, Essigester* bezw. *Aceton* entwickelt sich Ammoniak, und der Siedepunkt dieser Solventien *wurde erniedrigt.* Als 0,066 g Aldehydammoniak in 15 g absolutem Äther gelöst wurden, erhöhte sich der Siedepunkt nur mit 0,01°, und ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab bildete in der Nähe der Flüssigkeit weisse Dämpfe.

Diese sehr leicht eintretende Dissociation brachte uns auf den Gedanken, *reines Acetaldehyd als ebullioskopisches Lösungsmittel* anzuwenden. Die dazu nötige Bestimmung der nicht bekannten »molekularen Erhöhung» des Siedepunktes für diesen Körper wurde unter Anwendung von Borneol (Reihe I.) und Benzophenon (Reihe II.) ausgeführt:

Reihe I (19 g Aldehyd = *G*)

$C_{10}H_{18}O$ (*g*)	0,179 g	0,347 g	0,578 g	0,754 g
Temperaturerhöhung (δ)	0,07°	0,135°	0,240°	0,315
k	11,44	11,38	12,15	12,22

Reihe II (19,52 g Aldehyd $= G$)

$C_{13}H_{10}O$ (g)	0,498 g	0,935 g	1,314 g
Temperaturerhöhung (δ)	0,17°	0,31°	0,44
k	11,99	11,66	11,76

Die Konstante (k), die nach der Formel $k = \frac{M \cdot \delta \cdot G}{100\ g}$ berechnet (M=Molgewicht der aufgelösten Substanz) wurde, war übereinstimmend in den beiden Reihen k=11,8.

Die unter Anwendung von 18,5 g Aldehyd (G) nach der Formel $M = \frac{11{,}80 \cdot 100 g}{\delta \cdot G}$ berechnete Molgewichtsbestimmung ergab:

Aldehydammoniak (g)	Temperaturerhöhung (δ)	Molgewicht (M)
0.170 g	0,30°	36,5
0,334 »	0,64°	33,7
0,460 »	0,92°	32,2
0,633 »	1,32°	30,9

Auch mit diesem Lösungsmittel liess sich also die Molgewichtsbestimmung nicht ausführen. Die Hälfte des Molekulargewichts von C_2H_7ON ist 30,5, woraus hervorgeht, dass das Molekul der Aldehydammoniaks in Acetaldehyd nicht nur bis zu dem einfachstmöglichen gespalten wird, sondern dass dieses ausserdem nach der Gleichung $C_5H_7NO = C_2H_5N + H_2O$ zersetzt ist. Die Annahme, dass die Spaltung: $C_2H_7NO = C_2H_4O + NH_3$ stattfinden würde, ist unmöglich, da die entgegengesetzte Addition des NH_3 an ein zweites Mol C_2H_4O sogleich wieder stattfinden müsste.

2. *Die kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen* wurden in zwei Reihen in Wasserlösung ausgeführt und nach der Formel $M = 18{,}6 \frac{g \cdot 100}{\delta \cdot G}$ berechnet.

Erste Reihe: angewandt 15 g Wasser (*G*).

N:r	Substanz *g* gram	Prozentgehalt der Lösung	Erniedrigung (δ)	*M*
1)	0,093	0,62	0,070°	164,8
2)	0,305	2,03	0,235°	161,0
3)	0,612	4,08	0,455°	166,9
3 a)	»	»	0,585°	129,7
3 b)	»	»	0,610°	124,4
3 c)	»	»	0,590°	126,6

3 a), 3 b) und 3 c) stellt dieselbe Lösung wie in 3) dar, nur waren die Bestimmungen 3) (wie auch 1) und 2)) sofort, 3 a) nach 20, 3 b) nach 27 und 3 c) nach 42 Stunden ausgeführt.

Zweite Reihe: angewandt 15 g Wasser.

N:r	Substanz *g* gram	Prozentgehalt der Lösung	Erniedrigung (δ)	*M*
1)	0,130	0,87	0,100°	161,2
2)	0,305	2,03	0,255°	148,3
3)	0,541	4,54	0,410°	163,6
3 a)	»	»	0,540°	124,2

Hier sind die Versuche 1), 2) und 3) gleich nach dem Auflösen, 3 a) 40 Stunden später als 3) ausgeführt worden.

Die beiden Reihen von Bestimmungen laufen einander parallel, so dass man berechtigt ist, bindende Schlüsse aus denselben zu ziehen. Unsere Zahlen stimmen mit denen von Delèpine[1]) gut überein. Dieser Autor erhielt nämlich aus vier Bestimmungen gleich nach dem Auflösen in Wasser die Molekulargewichte 162,4, 165,9, 164,2 und 163,7, also im Mittel *164,0*. Der Mittel der unsrigen Bestimmungen ist *164,2*. Als Delèpine dann zwei seiner Lösungen 24 Stunden stehen liess, erhielt er in etwa 2-proz. Lösung *M*=91,6, in etwa 6-proz. Lösung 119,4. Diese Ungleichheit

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 18 (1898).

der Bestimmungen in den beiden Lösungen beruht vielleicht auf Verunreinigungen. Unsere Bestimmungen gaben aber ganz konstante Werte, die nur zwischen 124,2 und 129,7 variirten, obwohl wir die Lösungen sogar über 40 Stunden stehen liessen.

Für $CH_3 . CH(OH) . NH_2$ berechnet sich $M = 61$, für $(CH_3 . CH(OH) . NH_2)_2$ bezw. $(CH_3 . CH : NH)_2 + 2 H_2O$ $M = 122$, für wasserfreies *Triäthylidenimin* noch Delèpine, $(CH_3 . CH : NH)_3$, $M = 129$; für *wasserhaltiges Triäthylidenimin*, $(CH_3 . CH : NH)_3 . 3 H_2O$, $M = 183$.

Das wasserfreie Triäthylidenimin, $(C_2H_5N)_3$, kommt hierbei nicht in Betracht, indem die zu bestimmende Substanz als C_2H_7NO bezw. als ein Polymeres, $(C_2H_7NO)_3$, abgewogen und in Rechnung gebracht wurde. Hätte der Körper beim Auflösen in Wasser 3 Mole Wasser abgegeben, so müsste sich dieses an das übrige Lösungswasser addiert haben, und die wasserfreie restierende Substanz würde mit einem andern Gewicht als die ursprüngliche an den Bestimmungen beteiligt gewesen sein. Rechnet man unter diesen Voraussetzungen z. B. die Bestimmungen *in der ersten Reihe* oben um, so bekommt man statt dem berechneten Molgewicht 129 folgende Zahlen:

N:r	Substanz	Lösungs-wasser (G)	Erniedrigung (δ)	M
1)	0.065 g	15,028 g	0,070°	114,9
2)	0,215 »	15,090 »	0,235°	112,7
3)	0,431 »	15,181 »	0,455°	115,1
3 a)	» »	» »	0,585°	93,2
3 b)	» »	» »	0,610°	86,6
3 c)	» »	» »	0,590°	89,9

Weder die Zahlen für M in den Versuchen 1)—3) noch in den mit 3 a)—3 c) bezeichneten stimmen also mit der gemachten Voraussetzung überein. Die drei ersteren nähern sich allerdings etwas der Zahl 129, jedoch geben die geringen Versuchsfehler, die sich in den verschiedenen Bestimmigungen nur mit 3 bis 4 Einheiten auftreten, kein Anlass zu der

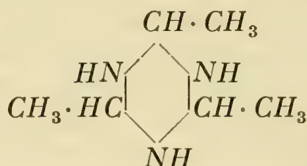
Annahme, dass die fehlenden 13 bis 15 Einheiten zufällig gewesen sind.

Weder die von uns noch die bei den Versuchen von Delèpine für das Molgewicht erhaltenen Zahlen, im Mittel etwa 164, lassen sich mit der für $(CH_3 . CH : NH)_3 . 3 H_2O$ berechneten Zahl 183 in Übereinstimmung bringen. Auch hier lässt sich das fehlende Betrag von rund 19 Einheiten nicht auf Versuchsfehler zurückführen. Ohne uns sonst in diesem Zusammenhange über die Struktur des Aldehydammoniaks auszusprechen, glauben wir uns der Frage über die Zusammensetzung des in Wasser *frisch aufgelösten* Aldehydammoniaks am nächsten zu kommen, wenn wir annehmen, dass wir wahrscheinlich mit einem Dihydrat eines Körpers $C_6H_{17}ON_3$, also $C_6H_{17}ON_3 . 2 H_2O$ zu tun haben. Nehmen wir nämlich an, dass der sich beim Auflösen als $C_6H_{17}ON_3 . 2 H_2O$ $(=C_6H_{21}N_3O_3=(C_2H_7NO)_3)$ aufzufassende Körper kurz darauf mit einem Wassermolekul hydratisiert wird, so stimmt dies mit den früheren Molgewichtsbestimmungen des *frisch aufgelösten* Aldehydammoniaks überein. Nehmen wir z. B. die Bestimmung 3) der ersten Reihe (vergl. S. 9): Das Gewicht 0,612 g der darin abgewogenen trocknen Aldehydammoniakmenge $C_6H_{21}N_3O_3$ ist nach Aufnahme des erwähnten Wassermolekules als 0,672 g zu schreiben, und das angewandte Lösungswasser von 15 g wird dadurch auf 14,94 g vermindert worden, während die Erniedrigung des Gefrierpunktes wie vorher 0,455 ausmacht. Aus der Formel $M = 18{,}6 \dfrac{100 . 0{,}672}{0{,}455 . 14{,}94}$ erhält man dann das Molgewicht 183,8, während die Formel der abgewogenen Substanz $C_6H_{17}ON_3 . 2 H_2O$ 183,0 beträgt.

Die Annahme über eine weitere Hydratisierung ist indes völlig hypotetisch. Wir werden später sehen, dass sich auch andere derartige »Hydrate» wie die vorliegende etwas abnorme und zwar gewöhnlich kleinere Molgewichte geben, so dass die Erscheinung vielleicht auf einer Eigentümlichkeit solcher Hydrate im allgemeinenen beruhen könnte.

4. *Zur Konstitution des Aldehydammoniaks.*

In dem frisch aufgelösten Aldehydammoniak haben wir sicher mit einem Gebilde zu tun, *das aus drei Molen* des einfachsten Körpers C_2H_7NO, unter Anschluss von mehr oder weniger Hydratwasser, entstanden ist. Damit bin ich mit Herrn Delèpine einig. Dagegen bin ich keineswegs mit der weiteren Annahme dieses Forschers einverstanden, dass in dem gewöhnlichen festen bei 95—97° schmelzenden Aldehydammoniak der heterecyklische Triäthylideniminring vorhanden ist, dass Aldehydammoniak somit ein Trihydrat des Körpers

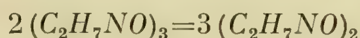


darstellt. Ausser anderen später zu erörternden Gründen, scheint mir der aus unseren Molekulargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung hervorgegangene, früher auch von Delèpine beobachtete Umstand gegen eine solche Annahme zu sprechen. Wenn man die Lösungen des Aldehydammoniaks 24 Stunden oder länger stehen lässt, so tritt darin ein neuer Körper mit einem Molekulargewicht von etwa 126 auf. Dies ist kaum anders zu erklären, als dass nach dieser Zeit das bimolekulare Aldehydammoniak $(C_2H_7NO)_2$ oder $(CH_3 . CH : NH)_2 . 2\,H_2O$, dessen Molgewicht 122 entspricht, in der Lösung vorhanden ist.

Das trimolekulare Molekul, welches in dem frisch aufgelösten wässrigen Lösung enthalten ist, zerfällt also allem Anschein nach allmählich in das bimolekulare Molekul des Aldehydammoniaks. Dies könnte der Grund für die mehrfach beobachtete und sonst schwer erklärliche Tatsache sein, dass es nicht gelingt, aus kalten wässrigen Lösungen desselben, z. B. den Mutterlangen beim Umkrystallisieren des Aldehydammoniaks, den gelösten Teil beim Verdampfen in

der Kälte in fester Form zu gewinnen. Auch der Umstand, dass man bei der Darstellung des Körpers aus Aldehyd und konz. wässriger Ammoniaklösung unter starker Kühlung keine Ausscheidung des trimolekularen festen Körpers erhält, bevor die Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, könnte auf dieselbe Ursache beruhen. Übrigens wäre es allerdings nicht ausgeschlossen, dass bei der Synthese des Aldehydammoniaks sogar auch die einfachen Mole C_2H_7NO zunächst auftreten könnten.

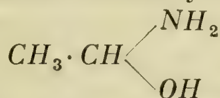
Es ist, z. B. im Hinblick auf die Beständigkeit des ähnlichen Heterocyklus in der Cyanursäure, meiner Ansicht nach anzunehmen, dass eine Ringbindung, wenn sie einmal, wie Delèpine angenommen hat, in der festen Modifikation des Aldehydammoniaks entstanden wäre, das Molekyl derart stabilisieren müsste, dass die nachgewiesene, spontan verlaufende Zerlegung nach der schematischen Gleichung:



$$2\,(C_2H_7NO)_3 = 3\,(C_2H_7NO)_2$$

schon beim Verweilen des Körpers in kalter, verdünnter wässriger Lösung nicht stattfinden könnte. Auch die äusserst leicht eintretende Dissociation des trimolekularen gewöhnlichen Aldehydammoniaks, beim Versetzen desselben mit verdünnten Säuren, in freien Aldehyd und Ammoniaksalze der letzteren, sowie in analoger Weise schon beim Kochen seiner trocknen ätherischen Lösung sprechen entschieden entgegen einem stabilen Ringsystem in dem Körper. Auf Grund dieser Tatsachen finde ich die Annahme Delèpines unwahrscheinlich.

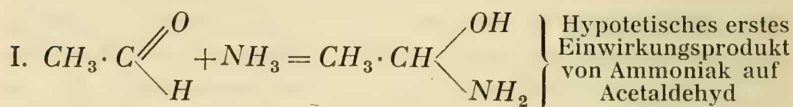
Dass die einzelnen Reste C_2H_7NO vermittels der Stickstoffatome zusammenhängen, darauf weist schon die Leichtigkeit hin, mit dem das trimolekulare Aldehydammoniak mit Säuren zerfällt (s. o.) sowie bei der Einwirkung gewisser Verbindungen als einfaches Aldehydammoniak,

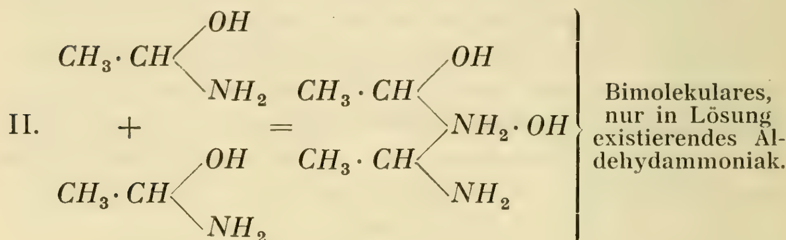


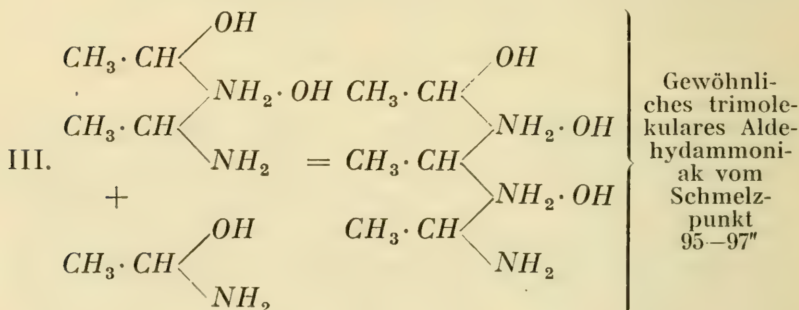
$$CH_3 \cdot CH\begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases}$$

(Bildung von Alanin, von Dihydropyridinverbindungen

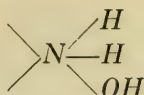
nach Hantzsch usw.) reagiert. Ich stelle mir daher vor, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyd folgende Reaktionen successive stattfinden:







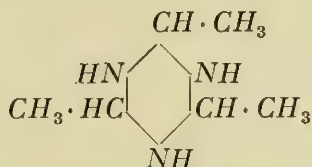
Die nach den Formeln II. und III. entstehenden Verbindungen entsprechen den nach den empirischen Formeln $(C_2H_7NO)_2$ bezw. $(C_2H_7NO)_3$ zusammengesetzten, tatsächlich auftretenden Körper. Wie die Formeln oben geschrieben sind, handelt es sich bei der Bildung der entsprechenden Verbindungen gar nicht um eine Substitution von Wasserstoff in der primären Aminogruppe der als Zwischenprodukte auftretenden einfacheren Aldehydammoniakmodifikationen, sondern um eine Anlagerung des Hydroxyls des einen Molekules an das Stickstoffatom des anderen, in gleicher Weise etwa, wie die Ammoniumhydroxyde aus den Aminen entstehen. Das Vorkommen der hypothetischen Ammoniumgruppe



ein- und zweimal, mit ihrem für die Hydrolyse gerade nötigen, im Molekul am Stickstoff schon gebundenen Hydratwasser, genügt auch zur Erklärung, warum die fraglichen bi- und tri-molekularen Gebilde so überaus leicht in Einzelmolekule zerfallen können, z. B. bei dem zeitlich verfolgbaren Bildung der hypothetischen bimolaren Form aus der trimolekularen. Über die Strukturverhältnisse der Aldehydammoniake gehe ich später (S. 18 u. 34) weiter ein.

5. *Über das wasserfreie Aldehydammoniak.*

Als Delèpine[1]) Aldehydammoniak einige Tage über Schwefelsäure im Exsickator stehen liess, erhielt er nach der Formel $C_6H_{21}N_3O_3 = 3\,H_2O + C_6H_{15}N_3$ diesen Körper in Form glänzender kubischer Krystalle vom Schmelzp. 85°, und legte ihm den Namen *Äthylidenimin* bei. Wie schon mehrmals erwähnt, fasste er ihn als 2,4,6-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin auf:



Nach meinen Beobachtungen tritt die Erscheinung schon am zweiten Tage in der evakuierten Schwefelsäureexsickator auf, erfordert aber schon bei Mengen von 10 g über eine Woche, ehe es vollständig wird. Die Erscheinung stellt keine Verwitterung unter Krystallwasserabgabe in gewöhnlichem Sinne dar. Die weissen Krystalle des Aldehydammoniaks werden nicht trüb. Der wasserfreie Körper setzt sich in

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 15 (1898); **21**, 58 (1899).

Form stark glänzender Krystalle *auf* die ersteren, ganz getrennt von denselben, so dass man sie abschälen kann. *Offenbar findet hier eine unter gleichzeitigem Sublimieren geschehende chemische Reaktion statt.* Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 85—86°.

1. Kryoskopische Molgewichtsbestimmung im Wasser. Angewandte Wassermenge 15 g.

N:r	Substanz	Erniedrigung	M
1)	0,152	0,155°	101,9
2)	0.302	0,340°	110,2
3)	0,477	0,525°	112,6
3 a)	»	0,645°	91,7

Versuch 3 a) ist derselbe wie 3), die Bestimmung erfolgte aber 24 Stunden später.

Um sicher festzustellen, was bisher nicht gemacht wurde, ob der angewandte Körper, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser behandelt, in das gewöhnliche Aldehydammoniak $C_6H_{21}N_3O_3$ übergeht, wurde eine Lösung derselben in Chloroform, worin es sich leicht auflöste, mit der berechneten Menge Wasser (3 Molen) versetzt. Beim Umschütteln fiel Aldehydammoniak sofort aus, und die Krystalle schmolzen nach dem Trocknen bei 95—96°.

Beim Auflösen in Wasser muss dasselbe stattfinden, und folglich enthält die *frisch bereitete* (vergl. S. 12) wässrige Lösung bei den ausgeführten kryskopischen Bestimmungen nicht den Körper $C_6H_{15}N_3$, sondern Aldehydammoniak, $C_6H_{21}N_3O_3$. In dieser Hinsicht umgerechnet, werden für die ausgeführten Bestimmungen die früheren Zahlen in folgender Weise verändert:

N:r	Aldehydammoniak	Lösungswasser	Erniedrigung	M
1)	61/41 . 0,152 = 0,216 g	14,9 g	0,185°	145,5
2)	» . 0,302 = 0,428 »	14,9 »	0,340°	156,3
3)	» . 0,477 = 0,667 »	14,8 »	0,525°	162,0
3 a)	» . » = » »	»	0,645°	131,8

Wir erhalten also im grossen und ganzen nahe übereinstimmende Zahlen mit den früheren aus den für Aldehyd-

ammoniak ausgeführten Bestimmungen. Die sofort bestimmten Werte tangieren nämlich wieder 162; nach 24 Stunden sinkt die Zahl bedeutend, und man hat wieder das *dimolekulare Aldehydammoniak* $(C_2H_7NO)_2$ in der Lösung (vergl. S. 12).

2. Kryoskopische Bestimmung in reinem Benzol. Angewandte Benzolmenge 14,6 g.

N:r	Substanz	Erniedrigung	*M*
1)	0,091 g	0,19°	164,0
2)	0,156 »	0,35°	152,6
3)	0,260 »	0,575°	154,9

Am Ende der Versuche wurde die Benzollösung von absorbierter Feuchtigkeit etwas trübe. Ganz analoge Zahlen erhielt Delèpine bei seinen Bestimmungen in Benzollösung. Sie variierten in 6 Bestimmungen zwischen 146 und 167.

3. Ebullioskopische Versuche. Als der Körper $C_6H_{15}N_3$ in Aceton bezw. Äther gekocht wurde, erniedrigte sich der ursprüngliche Siedepunkt des Lösungsmittels, ein Zeichen, dass Zersetzung stattfindet. So war z. B. beim Auflösen von 0,223 g Substanz in 17,8 g Aceton der Siedep. noch nach 2 Stunden 0,25° niedriger als der von reinem Aceton.

Bei der Anwendung von 26,6 g reinen Acetaldehyds (k=11,8, vergl. S. 8) wurden folgende Zahlen erhalten:

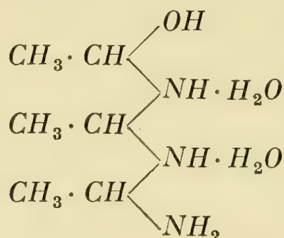
Substanz	Temperaturerhöhung	*M*
0,160 g	0,30°	36,2
0,223 »	0,47°	33,2
0,416 »	0,85°	33,2

In Aldehydlösung zeigt die Substanz also angenähert das Molgewicht 43 des monomolaren Äthylidenimins, $CH_3 . CH = NH$. Man findet, das auch diese angewandte trimolare Substanz leicht veränderlich ist.

Um die obige heterocyklische Hexahydrotriazinformel zu prüfen, wurden mehrere Versuche gemacht, das Äthylidenimin von Delèpine durch Einwirkung von Ammoniak aus

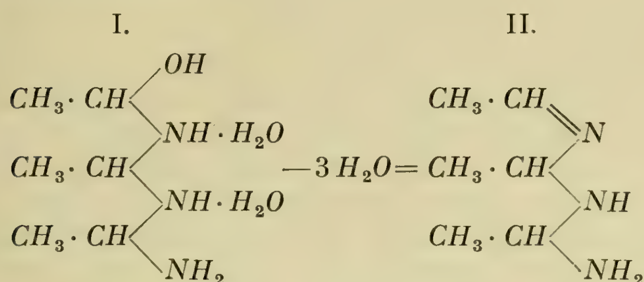
Paraldehyd zu gewinnen. Leitet man in diesen Körper, für sich oder in Alkohol gelöst, trocknes Ammoniakgas ein, so findet keine Einwirkung statt. Auch beim Erhitzen von Paraldehyd mit der doppelten theoretischen Menge konz. Ammoniakflüssigkeit auf 120—130° oder mit alkoholischen Ammoniak auf 150—160° erhält man kein Aldehydammoniak. Dies ist auffallend, denn sonst gehen sechsgliedrige heterocyklische Verbindungen, die Sauerstoff als Kernatom enthalten, z. B. die Pyronverbindungen, in die entsprechenden *NH*-Verbindungen sehr leicht über.

Wie ich schon oben im 4-ten Kapitel hervorgehoben habe, spricht manches gegen die Annahme D e l è p i n e's, dass Aldehydammoniak den Sechsring enthält, weshalb ich für diesen Körper die den offenen Kern enthalten folgende Formel vorgeschlagen habe:

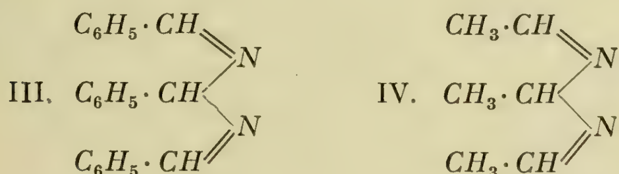


Die von D e l è p i n e für die Ringformel des wasserfreien Körpers angeführten Grunde sind ebenfalls meiner Ansicht nach nicht überzeugend. Die einzig entscheidende Molgewichtsbestimmungsmethode, nämlich die kryoskopische in Benzol, führt, als Mittel von den von ihm und mir ausgeführten neun Versuchen berechnet zu der Zahl von rund 158, die viel näher mit der vierfachen Bruttoformel $(C_2H_5N)_4$ und der Zahl 172 übereinstimmt als mit der von D e l è p i n e bevorzugten dreifachen $(C_2H_5N)_3$, die dem Molgewicht 129 entspricht. Die einzige weitere Tatsache, welche für letztere Bruttoformel tatsächlich zu sprechen schien, ist die Existenz eines Pikrates, das aber die nicht normale Zusammensetzung $C_6H_{15}N_3 . C_6H_2(NO_3)_3 . OH + C_2H_6O$ besitzt, was einigen Zweifel erregt. Unter allen Umständen finde ich eine offene

Formel (II.) die sich derjenigen für das Aldehydammoniak S. 14, vorgeschlagenen I. eng anschliesst, wahrscheinlicher. Folgende Gleichung veranschaulicht diese Beziehungen und besonders die in Vakuum über Schwefelsäure stattfindende Wasserabspaltung:



Wie ersichtlich, zeigt die Formel II. mit der des Hydrobenzamids (III.) viel Ähnlichkeit. Wird nämlich unter Beteiligung der NH_2-Gruppe 1 Mol Ammoniak aus der Verbindung II. abgespalten, so entstände ein Körper IV., der als aliphatisches Analogon des Hydrobenzamids aufzufassen wäre:



Ein Körper mit dieser Formel scheint in dem zuerst von Schiff[1]) aus Aldehydammoniak dargestellten, weniger gut charakterisierten Hydracetamid $C_6H_{12}N_2$, vorhanden zu sein. Ob jener mit Hydrobenzamid ähnlich konstituiert ist, ist nicht festgestellt. Allenfalls darf man wohl annehmen, dass der Körper IV. darstellbar ist, und damit würde eine der Schranken beseitigt sein, welche die Fettaldehyde von

---

[1]) Annalen der Chemie Spl. VI, 1 (1868); vergl. Strecker, ibid. S. 225.

den Benzaldehyden bezüglich ihrer Ammoniakderivate trennten [1]).

Versuche zur Darstellung von Alanin. Aldehydammoniak ist besonders wichtig als Rohmaterial für Alanin, $CH_3 . CH (NH_2) . CO_2H$. Da jenes nach obigem durch einfaches Zusammenmischen der Komponenten in wässriger Lösung entsteht, so wurde versucht, das Alanin einfach aus dieser Lösung darzustellen, was auch in folgenden Weise gelang:

25 g Aldehyd wurde in 48 ccm einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Ammoniakflüssigkeit (1 ccm enthält 0,201 g NH_3) eingetröpfelt und die Flüssigkeit nach etwa zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, wobei schon die grösste Menge des Aldehydammoniaks auskrystallisiert war, mit 54 g gepulvertem Kaliumcyanid versetzt, worauf man nach dem Abkühlen mit Eiskochsalzmischung 200 ccm konz. Salzsäure (1,19) unter gutem Umrühren eingetröpfelte. Nach Stehen über Nacht bei Zimmerwärme wurde das abgeschiedene Salmiak und Kaliumchlorid abfiltriert und die Lösung auf die Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft, stehen gelassen und die Salze wieder an der Pumpe entfernt. Das Filtrat wurde nun auf ein ganz kleines Volumen eingeengt und nach dem Erkalten mit wenig Alkohol versetzt, die Fällung wieder abgenutscht und nachher mit Alkohol gewaschen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurden einige Volume Wasser zugegeben und die Flüssigkeit ½ Stunde mit reinen, frisch gefalltem Bleihydroxyd gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war. Nach Abkühlen wurde filtriert, das etwas eingeengte Filtrat mit H_2S behandelt, bis alles Blei ausgefällt worden war, filtriert, und die Lösung fast bis zur Trockne verdunstet. Auf Zusatz von absolutem Alkohol krystallisierte das Alanin aus. Aus dem Filtrat wurde eine weitere Menge mit Äther, unter Stehen über Nacht, ausgefällt. Erhalten wurden 8,0 g Alanin oder 15,8 % der theoretischer Menge.

---

[1]) Vergl. auch F. Francis, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2216 (1909).

6. *Dioxytriäthylidendiimin, ein Nebenprodukt bei der Aldehydammoniakdarstellung.*

Als Aldehydammoniak nach der älteren Methode in Ätherlösung dargestellt wurde, fand ich, dass in dem von jenem abgegossene Äther ein leicht löslicher Körper in nicht unerheblichen Menge vorhanden war. Beim Verdunsten des Äthers blieben nämlich breite, nadelförmige, stark seidenglänzende Nadeln zurück. Aus später zu erörternden Gründen nenne ich den neuen Körper *Dioxytriäthylidendiimin.* Nach mehreren Versuchen ist folgendes Verfahren zur Darstellung desselben empfehlenswert.

In Acetaldehyd, der mit der vierfachen Menge absoluten Äthers verdünnt und mit Eis gekühlt ist, wird trocknes Ammoniakgas eingeleitet, bis das Gemenge stark darnach riecht. Das entstandene Aldehydammoniak wird abfiltriert bezw. abdekantiert, und das Filtrat in einem Abzug unter Aufblasen von trockner Luft schnell verdampft. Der Rest wird mit der gleichen Äthermenge wie die ursprüngliche unter Bewegung einige Zeit fleissig umgerührt, und die Lösung abfiltriert. Bei erneutem raschem Verdampfen wird die Ätherlösung von den zuerst ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, und schliesslich auch der eingedampfte letzte Rest des Äthers von den inzwischen erschienenen neuen Krystallen abdekantiert. Letztere wurden nochmals aus Äther unter sofortigem Verdampfen desselben in gleicher Weise umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt rund 20 % des angewandten Aldehyds. Für eine gute Ausbeute ist schnelles Arbeiten sowie Innehaltung einer möglichst niedrigen Temperatur befördernd.

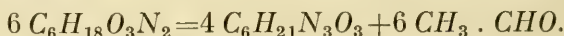
Dioxytriäthylidendiimin ist in Wasser, Äther, Chloroform, Alkohol, Essigester, Benzol und Xylol leicht, in Ligroin unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 45—47°; gegen 70—80° dissociert sich die Schmelze unter Gasentwickelung. Auch bei Zimmervärme verdampft der Körper schnell. Die Analyse ergab:

I) 0,2211 g Substanz gaben 0,3534 g CO_2 und 0,2146 g H_2O;
II) 0,2921 » » » 0,4651 » » » 0,2853 » » ;
III) 0,1734 » » » 0,2741 » » » 0,1638 » » ;

IV) 0,1818 g Substanz gaben 0,2741 g CO_2 und 0,1752 g H_2O;
V) 0,2118 » » » 30,5 cm^3 N von 18^0 und 763 mm.

Berechnet für:	Gefunden				
$C_6H_{18}O_3N_2$:	I.	II.	III.	IV.	V.
C 43,34 %	43,59 %	43,43 %	43,17 %	43,13 %	— .
H 10,90 »	10,86 »	10,93 »	10,44 »	10,71 »	— .
N 16,87 »	—	—	—	—	16,96 %.

Bei Stehen der Ätherlösung des Dioxytriäthylidendiimins während einigen Tagen krystallisiert daraus Aldehydammoniak aus, das bei 95—96° schmilzt und mit einer reinem Probe dieses Körpers gemischt keine Depression des Schmelzpunktes zeigt. Beim Titrieren mit Schwefelsäure wurde eine Stickstoffmenge von $N = 22{,}51$ % gefunden, während Aldehydammoniak 22,95 % enthält. Die Bildung des letzteren aus dem ursprünglichen Körper findet also statt nach der Gleichung.



$$6\, C_6H_{18}O_3N_2 = 4\, C_6H_{21}N_3O_3 + 6\, CH_3 \,.\, CHO.$$

Es addiert sich also Ammoniak aus einem Teil des in Äther dissociierten neuen Körpers $C_6H_{18}O_3N_2$ an andere Molekule desselben. Ein Versuch, durch Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung kurz nach dem Auflösen Aldehydammoniak zu erhalten, gab erst am zweiten Tage eine Abscheidung von demselben, also kaum schneller, als sich Aldehydammoniak sonst aus dem ursprünglichen Körper bildet.

Offenbar ist die neue Verbindung diejenige, welche bei der bisherigen Darstellungsweise das rohe Aldehydammoniak verunreinigt und seine schnelle Zersetzung herbeiführt. Bleibt sie nämlich für sich in geschlossenem Gefäss stehen, so fängt sie bald an, sich unter Gelbfärbung zu zersetzen. Der gelbe Anteil war, nach 14-tägigem Stehen der Substanz nach der Darstellung, in Äther nicht löslich, das übrige löste sich und blieb nach Verdunsten des Äthers ölig zurück. Das Öl hat basischen Geruch und löst sich in Wasser und Säuren, wird aber von den letzteren augenscheinlich nicht zerlegt. Es scheidet sich mit etwa 30-proz. Natronlange wieder aus der Lösung ab.

Dioxytriäthylidendiimin zeigte bei der Molgewichtsbestimmung folgendes Verhalten. Beim Zusatz von 0,227 g des Körpers zu 17 g siedendem Äther wurde keine Erhöhung des Siedepunktes beobachtet.

Die *kryoskopische Bestimmung in Benzol* ergab in zwei Versuchsreihen folgendes:

Reihe 1 (angewandt 14,1 g Benzol).

Substanzmenge	Erniedrigung	*M*
0,143 g	0,27°	186,9
0,268 »	0,51°	186,5
0,311 »	0,61°	180,8

Reihe 2 (angewandt 14,29 g Benzol).

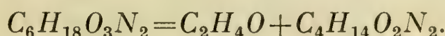
Substanzmenge	Erniedrigung	*M*
0,187 g	0,355°	184,2°
0,297 »	0,550°	180,4°
0,401 »	0,725°	193,4°

Das Molgewicht entspricht am nächsten der einfachen aus der Analyse hervorgehenden Formel $C_6H_{18}O_3N_2$ mit $M=166$. Wie in einem früheren Falle (S. 11) stimmt der erhaltene Zahl nicht vollkommen mit der berechneten; jedoch lässt die Bestimmung kaum einen Zweifel über das Vorliegen eines Körpers mit dem obigen Molgewicht übrig.

In Wasserlösung (angewandt 15 g Lösungswasser) ergab die Molgewichtsbestimmung folgendes:

N:r	Substanzmenge	Erniedrigung	*M*
1)	0,152 g	0,135°	142,3
2 a)	0,238 »	0,240°	123,0
2 b)	0,238 »	0,300°	98,3

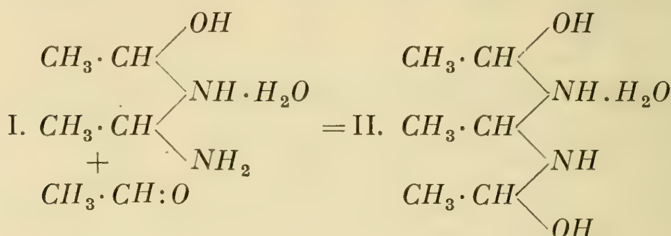
Hieraus ersieht man, dass der Körper nach dem Auflösen in Wasser relativschnell dissoziert wird, am wahrscheinlichsten in Aldehyd und bimolekulares Aldehydammoniak:



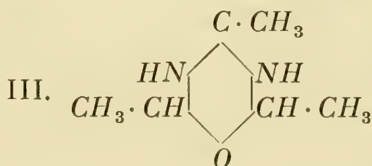
$$C_6H_{18}O_3N_2=C_2H_4O+C_4H_{14}O_2N_2.$$

Die Bestimmung 2 b) ist 12 Stunden später als 2 a) ausgeführt worden. Gemäss der Formel sowie der Zersetzung

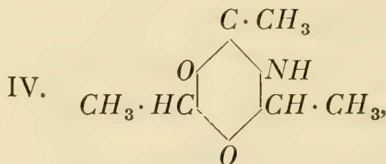
des neuen Produktes unter Bildung von Aldehydammoniak käme demselben am wahrscheinlichsten die aus folgenden Gleichung hervorgehende Formel II. eines Kondensationsproduktes des bimolekularen (S. 14) Aldehydammoniaks mit Aldehyd:



Die grosse Dissozierbarkeit des Körpers in Äther- bezw. Wasserlösungen bei gewöhnlicher Temperatur schliesst meiner Ansicht nach eine ringförmige Struktur aus, die ihn im Sinne der Delèpine'schen Auffassung als ein Diiminoderivat des Paraldehyds hervortreten liesse (Formel III.):



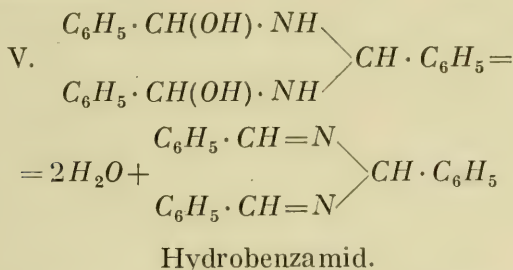
Das von Curtius und Jay[1]) dargestelte Paraldimin (IV.), eine Base, die von den Entdeckern als Paraldehyd aufgefasst wurde, in welchem ein Aldehydsauerstoff durch NH ersetzt ist, und die sich folglich mit einem nach III. konstituierten Körper analog verhalten müsste,



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 741 (1890).

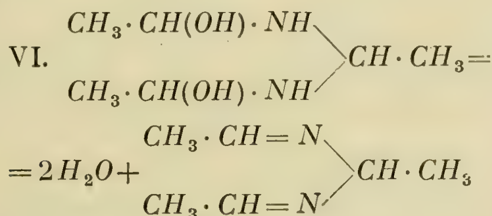
verhält sich als tatsächlich ringförmig ganz anders, indem es unzersetzt flüchtig ist und mit Säuren Salze bildet. Dagegen dissoziirt die obige neue Verbindung und wird, wie erwähnt, von Säuren momentan zerlegt.

Sieht man von dem Hydratwasser der hydratisierten Gruppe ab, so knüpft die neue Verbindung, wenn sie nach der obigen Formel II. konstituiert ist, in interessanter Weise an eine unbeständige Vorstufe des Hydrobenzamids an und bildet demnach einen Übergang zwischen den Ammoniakderivaten der aliphatischen und der aromatischen Reihe. Es ist nämlich anzunehmen, dass ein Körper V., wenn er vorübergehend existensfähig ist, ebenso wie das von F. Francis[1]) isolierte, nur bei niedriger Temperatur beständige »Benzaldehydammoniak», $C_6H_5 . CH(OH) . NH . CH(OH) . C_6H_5$, als unbeständige Vorstufe des Hydrobenzamidbildung auftreten könnte:



Hydrobenzamid.

Ähnlich wird wohl das neue, vollkommen analog konstituierte Dioxytriäthylidendiimin, das wir hier in seiner nicht hydratisierten Form VI abbilden, unter Wasserabspaltung ein wahres »Hydracetamid» bilden können, wenn man nur die geeigneten Bedingungen für die Wasserabspaltung ermitteln könnte:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2216 (1909).

Dass der hydratisierte Körper schon nach mehreren Tagen teilweise in eine ölige Base übergeht, die gegen Säuren beständig zu sein scheint, wurde schon angegeben. Auch wurde oben auf die Existenz [1]) des als Base charaktärisierten, längst bekannten Schiff'schen Hydracetamids mit der Bruttoformel des nach der letzten Gleichung vorauszusehenden Produktes hingewiesen. Diese beiden Körper sollen demnächst näher untersucht werden.

II. Einwirkung von Ammoniak auf Chloral.

Die obigen interessanten Erfahrungen über Aldehydammoniak, und speziell sein Verhalten in Lösungen, sowie über das bei seiner Darstellung entstehende Nebenprodukt, $C_6H_{18}N_2O_3$, resultierten in der Auffassung, dass Aldehydammoniak keinen heterocyklischer Ring aus drei einander abwechselnden Stickstoff- und Kohlenstoffatomen enthält, wie Delèpine 1898 angenommen hatte. Diese Erfahrungen liessen den Wunsch hervortreten, irgend einen anderen aliphatischen Aldehyd — Formaldehyd kommt wegen der Hexamethylentetraminbildung nicht in Betracht — in der gleichen Weise zu untersuchen, um event. neues Material für die Konstitutionsfrage der Aldehydammoniake zu schaffen. Dazu schien uns das Trichlorderivat des Acetaldehyds besonders geeignet. Die erhaltenen Resultate sind nachstehend angeführt.

Chloralammoniak, welches die empirische Formel $C_2H_4Cl_3NO$ besitzt, wurde zuerst von Städeler [2]) erhalten, der sich jedoch nicht über die Darstellung und Eigenschaften des Körpers aussprach. Personne [3]) erhielt es bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf kleine Mengen gut abgekühlten wasserfreien Chlorals. Er beschreibt es als weisser, schmelzbarer Körper. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf grösseren Mengen Chloral zersetzt sich ein

---

[1]) Annalen d. Chemie Suppl. VI, S. 1, 255 (1868).

[2]) Annalen d. Chemie **106**, 253 (1858).

[3]) Compt. rend. **71**, 227 (1871); Annalen d. Chemie **157**, 114 (1871).

Teil wegen der erzeugten höheren Temperatur in Formamid und Chloroform. Erst R. Schiff[1]) lehrte den Körper durch Einwirkung von Ammoniak auf in Chloroform aufgelöstes Chloral in grösserer Menge darstellen. Er krystallisiert nach ihm aus Chloroform in bei 62—64° schmelzenden Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem aber unter Zersetzung löslich sind. Er legt dem Chloralammoniak die einfache Formel $CCl_3 . CH\langle{}^{OH}_{NH_2}$ bei, die, wie ersichtlich, mit dem alten Aldehydammoniak formel analog ist. Einige spätere Arbeiten[2]) über die Zersetzung des Chloralammoniaks durch die Hitze sowie beim Stehen sind als für die Konstitutionsfrage nebensächlich hier übergangen. Im Jahre 1898 wurde die Substanz von Delèpine[3]) zur Feststellung ihres Molegewichts untersucht. Er erhielt bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol die Zahlen 297, 310, 336, also im Mittel *311*, während sich *328*,6 für die doppelte Formel $C_4H_8Cl_6O_2N_2$ berechnet. In Äthylenbromid erhielt er etwas grössere Zahlen (358 bis 411), ein Eisessig die viel kleineren 165,5—161 erhalten. Letzteres Lösungsmittel hat die Substanz ohne Zweifel in zwei verschiedene. Brüchstücke zerlegt, da die zuletzt angeführten Werte fast die Hälfte der berechneten bimolekularen Zahl 328,8 beträgt.

Man dürfte daher nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass das Chloralammoniak von R. Schiff die doppelte Formel $C_4H_8Cl_6O_2N_2$ besitzt.

1. Die Einwirkung von Ammoniak auf Chloral.

Es wurden die oben zitierten Versuche von Personne und R. Schiff wiederholt.

Als man trocknes Ammoniak zu kleinen Mengen (etwa ½ g) wasserfreiem Chloral unter Abkühlung hinzuleitete, wurde letzteres nur zum Teil fest und es gelang nicht in der zähen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 165 (1877).

[2]) Vergl. Handbuch von Beilstein (2 Aufl.) I, 931.

[3]) Bull. soc. chim. (3) **19**, 172 (1898).

Paste, das feste von dem unveränderten Chloral durch Abfiltrieren oder Absaugen auf Ton zu scheiden, bezw. den Körper durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Chloroform zu reinigen, inden die sehr leicht lösliche Masse beim Verdunsten flüssig zurückblieb.

1. Dagegen gelingt es leicht, nach Schiff zu dem gewünschten Körper zu gelangen. Wasserfreies Chloral (1 Vol.) wurde in Chloroform (1½-faches Vol.) gelöst und trocknes Ammoniak unter Eis-Kochsalz-Kühlung darin eingeleitet, bis die Lösung darnach roch. Die ausgeschiedene, krystallinische Substanz wurde an der Pumpe abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und auf einem porösen Teller getrocknet *(Substanz 1.)*. Es bildet feine, völlig trockne und geruchlose, körnige Krystalle, die fast ohne vorheriges Sintern bei 72 bis 74° schmelzen und in Äther leicht löslich sind. Schiff giebt den Schmelzpunkt 62—64° an. Trotzdem kann kein Zweifel darüber herrschen, dass man es hier mit dem gewöhnlichen Chloralammoniak zu tun hat, demselben, das von Delèpine zu den oben genannten Molekularbestimmungen gebraucht worden ist. Aus diesem Grunde wurden von mir keine neuen Bestimmungen gemacht. Nur folgende Analyse wurde ausgeführt: 0,1908 g Subst. gaben 0,4992 g AgCl. $Cl = 64{,}69$ %; Berechnet für $C_4H_8Cl_6O_2N_2$: $C = 64{,}70$ %.

Über das Verhalten dieser Substanz 1. wurde noch folgendes festgestellt. Beim Übergiessen mit Wasser löst sie sich, wenn eine genügende Menge vorhanden ist, langsam auf; sie ist darin nicht leicht, jedoch ziemlich löslich. Nach Schiff soll das Chloralammoniak, dem er mangels einer Molgewichts-bestimmung die einfache Zusammensetzung $C_2H_4Cl_3NO$ beilegte, in kaltem Wasser fast unlöslich sein, eine Angabe, die ich also nicht bestätigen kann. Der genannte Autor giebt ferner an, dass es von heissem Wasser unter Zersetzung löslich ist. Dies ist richtig, doch darf man aus der Angabe nicht schliessen, dass es von kaltem Wasser nicht zerlegt wird. Sobald die angenehm nach Chloralhydrat riechende Substanz mit kaltem Wasser verrührt wird, tritt ein ziemlich starker Ammoniakgeruch auf, und die Lösung

reagiert kräftig auf Lackmuspapier. Aus diesem Verhalten darf man schliessen, dass auch Eisessig daraus Ammoniak herausnimmt, und es wird verständlich, warum Delèpine das halbe Molgewicht bei seiner kryoskopischen Bestimmung in Eisessig erhielt.

Wenn man das Schiff'sche Chloralammoniak mit kaltem Wasser zu einem dicken Brei fein verrührt, die Masse nach etwa 2—3 Minuten auf einem porösen Teller von der ammoniakalischen Lösung absaugt und nachher den fast trocken gewordenen Körper auf dem Teller mit wenig Wasser von neuen befeuchtet sowie völlig trocknen lässt, so zeigt der fast unveränderte Schmelzpunkt 70—72° an, dass sich die Einwirkung des Wassers und die darauf beruhende Ammoniakabspaltung nur auf dem Teil bezieht, die aufgelöst geworden ist.

2) Als *25-proz. wässrige Ammoniaklösung zu stark gekültem wasserfreien Chloral* vorsichtig zugetröpfelt wurde, ging letzteres schon nach Zugabe einiger Tropfen der ersteren in eine weisse, zähe Masse über. Nach allmähliger Zugabe der äquivalenten Menge wurde die Masse fast. Die auf porösen Ton abgesaugte Substanz löste sich schwer in kaltem Wasser (die Lösung roch wieder an Ammoniak und reagierte alkalisch), leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, etwas schwerer in Benzol. Der Schmelzpunkt lag bei 64—67°. Da eine Gemischprobe mit der Substanz 1. (das Schiff'sche Chloralammoniak) schon bei 60° sinterte, wonach die zähflüssig gewordene Tropfen erst bei 68° hinunter fiel, so scheint hier eine andere Substanz als die Schiff'sche oder ein Gemenge mit diesem vorzuliegen. Beim Umkrystallisieren aus wenig Benzol stieg nämlich der Schmelzpunkt auf 66—70°. Der beim Verrühren mit Wasser entstehende Rückstand war nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen dagegen offenbar nicht reiner, da er bei 60—63° schmolz. Da die Einheitlichkeit nicht sichergestellt ist, wurde der aus trocknem Chloral und konz. Ammoniaklösung erhaltene Körper nicht weiter berücksichtigt.

2. *Einwirkung von Ammoniak auf Chloralhydrat.*

Es wurde nun versucht, ob sich nicht *Chloralhydrat* für die Darstellung von Chloralammoniak anwendbar wäre. Folgende weitere Versuche wurden angestellt.

3) *Reines Chloralhydrat* wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst, und zu der mit Eiswasser gekühltem Lösung die berechnete Menge *25-proz. Ammoniakflüssigkeit* mit dem Tropftrichter zugesetzt. Die Lösung blieb zunächst klar und etwas zähe, liess sich aber durch Reiben mit dem Glasstab oder auf Zugabe vorrätiger Krystalle abscheiden. Mit etwas Wasser zum Brei gemischt (wobei Ammoniakgeruch und alkalische Reaktion auftritt), auf Porzellan abgesaugt, mit Wasser befeuchtet und nachher an der Luft getrocknet, schmolz der Körper, der sich als an der Luft besonders leicht flüchtig zeigte, nach dem Sintern von 62° ab, bei 63°. Durch Umkrystallisieren von Benzol, worin es ziemlich leicht löslich ist, stieg der Schmelzp., war aber fortwährend unsicher und fand, nach Sintem von 64° an, schliesslich bei 72° statt. Da die Einheitlichkeit der Substanz ungewiss erschien, obwohl es wahrscheinlich war, dass sie etwas Schiff'sches Chloralammoniak enthielt, wurde sie nicht weiter berücksicht'gt.

4) *Trocknes Chloralhydrat* wurde in absolutem Äther aufgelöst, und in die in einer Kältemischung abgekühlte Lösung trocknes überschüssiges Ammoniak eingeleitet. Beim Verdunsten des Äthers bleibt an den Wänden des Gefässes weisse feste und harte Krusten des Produktes in grosser Menge abgeschieden. Nach dem Streichen auf poröse Porzellanteller schmilzt der geruchlose Körper, nach Sintern von 69° an, bei 71—72°. *(Substanz 2).* Sie ist in Äther sehr leicht, sowie in Benzol leicht löslich. Aus Benzol krystallisiert, schmilzt sie, nach einigem Sintern, bei 69—72°. Einigermassen in Wasser löslich, riecht die Wasserlösung nach Ammoniak sowie reagiert mit Wasser alkalisch.

Der erhaltene Körper ist offenbar mit dem Aldehydammoniak von Schiff (Substanz 1.) identisch, denn es schmilzt, mit letzterer gemischt, bei 68—72°. Die mit Wasser

fein geriebene und auf Porzellan abgesaugte sowie mit etwas Wasser wieder gewaschene Substanz schmilzt nach dem Trocknen wie früher bei 69—72° und zeigt, nach dem Mischen mit der ähnlich behandelten Substanz 1., nach Sintern bei etwa 71°, den Schmelzpunkt 72—73°.

Der aus Benzol umkrystallisierte, mit Wasser nicht behandelte Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3576 g Substanz gaben 0,9308 g *AgCl*;
0,4578 » » » 33,4 ccm *N* von 21° und 741 mm.

Berechnet für $C_2H_4Cl_3ON$:		Gefunden:
Cl	64,73 %	64,40 %
N	8,51 »	8,26 »

Die kryoskopische Molgewichts-Bestimmung in Benzol (angewandt 14,4 g Benzol als Lösungsmittel) ergab folgende Zahlen:

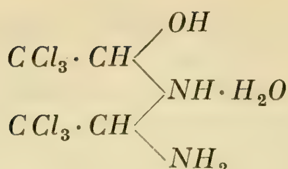
Substanzmenge	Erniedrigung	*M*
0,256	0,34°	256
0,388	0,455°	290
0,638	0,62°	350

Also im Mittel *299*, während sich für die doppelte Formel $C_4H_8Cl_6O_2N_2$ die Zahl 328,8 berechnet. Wie schon (S. 27) erwähnt, erhielt Delèpine[1]) für das Schiff'sche Chloralammoniak, das nach obigem mit der Substanz 2. identisch ist, als Mittel dreier Bestimmungen 311, was mit unserer Bestimmung leidlich übereinstimmt. Bei dem vorliegenden Körper tritt die früher in dieser Arbeit (S. 11 u. 23) beobachtete, etwas abnorme Erniedrigung des Molgewichts in Benzollösung wieder auf.

Chloralammoniak besitzt also die bimolekulare Formel, und kommt demselben ziemlich wahrscheinlich die Struktur eines Hydrats des *Oxyamino-di-trichloräthylidenimins*

---

[1]) Bull. soc. chim. (3) **19**, 172 (1898).



zu, d. h. wir hätten hier mit dem Hydrat derjenigen bimolekularen Form zu tun, die bei dem unsubstituierten Aldehydammoniak nur in wässiger Lösung beständig ist. Hier erhöhen wahrscheinlich die negativen CCl_3-Gruppen die Existenzfähigkeit der einfacheren Form, auch ausserhalb der Lösung.

2. *Dioxy-di-trichloräthylidenimin.*

Als das in der angegeben Weise dargestellte bimolekulare Chloralammoniak einige Tage in evakuiertem Exsickator über Calciumchlorid gehalten wurde, ging es unter Ammoniakabgabe in eine neue Verbindung vom Schmelzpunkt 51—53° über. Diese unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial durch ihre noch leichtere Löslichkeit in Benzol sowie in Wasser. Die Analyse lieferte die Zahlen:

1) 0,1589 g Substanz gaben 0,4370 g $AgCl$;
2] 0,2152 » » » 0,5940 » » ;
3) 0,2775 » » » 11,4 ccm N von 19° und 756 mm Druck.
4) 0,3667 » » » 15,0 ccm N von 19° und 752 mm Druck.

Berechnet für $C_4H_5Cl_6O_2N$:		Gefunden 1)	2)	3)	4)
Cl 68,27 %	Cl	68,03 %	68,28 %	—	—
N 4,49 »	N	—	—	4,78 %	4,73 %

Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol (angewandte Menge 14,4 g) ergab folgendes:

N:r	Substanzmenge	Erniedrigung	*M*
1)	0,180 g	0,23°	266
2)	0,276 »	0,33°	284
3)	0,380 »	0,41°	315,6
3 a)	0,380 »	0,42°	308

Der Versuch 3 a) wurde 24 Stunden später in derselben Lösung wie 3) ausgeführt. Eine Dissociation fand anscheinend nicht statt. Das Mittel der vier Bestimmungen betrug *293*. Für die aus der Analyse hervorgegangenen Formel berechnet sich die Zahl *311*,8.

In Wasser wurden (unter Anwendung von 15 g Lösungswasser) folgende Zahlen kryoskopisch erhalten:

Substanz	Erniedrigung	*M*
0,162 g	0,19°	105
0,237 »	0,29°	101

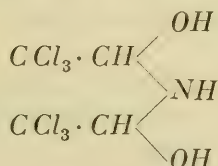
Hier war offenbar eine Dissoziation in drei Molekülen (vielleicht in 2 Molen Chloral und ein Mol Ammoniak) eingetreten.

Die ebullioskopische Bestimmung in wasserfreien Äther (angewandt 15,3 g) ergab folgendes:

Substanz	Erniedrigung	*M*
0,113 g	0,08°	195
0,336 »	0,22°	211
0,567 »	0,34°	285

Auch hier ist offenbar schon beim Siedepunkt des Äthers eine partielle Dissociation eingetreten.

Als die obige Verbindung, die ich als *Dioxy-di-trichloräthylidenimin* bezeichne und der ich die Struktur

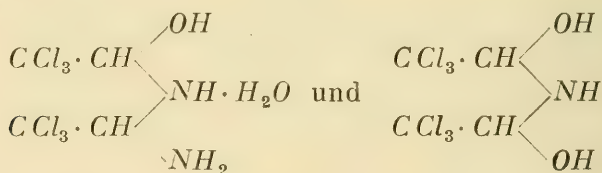


beilege, in Benzollösung mit trocknem Ammoniak unter Abkühlen behandelt wurde, so bleib nach Verdunsten der

Lösung ein bei 65—68° schmelzender krystallinischer Körper zurück. Derselbe zeigte, mit dem früher bereitetem dimolekularen Chloralammoniak (Schmelz. 69—72°) gemischt, keine Schmelzpunktserniedrigung. Letzterer Körper, das Oxyamino-di-trichloräthylideniminhydrat, war also zurückgebildet worden, was die nahe Verwandschaft der beiden Körper anzeigt. In dem zurückgebildeten Produkt wurde $Cl = 64{,}69$ % gefunden; für $C_4H_8Cl_6O_2N_2$ berechnet sich $Cl = 64{,}70$ %.

Nach einem Monat hatte sich letztere im geschlossenem Rohr aufbewahrte Substanz verändert. Der Schmelzpunkt war auf 59—62° erniedrigt worden. Als sie mit wenig Wasser ausgerührt wurde, blieb ein Körper ungelöst zurück, der nach den Trocknen bei 67—68° glatt schmolz, deren wässrige Lösung in Wasser nicht nach Ammoniak roch und auch nicht alkalisch reagierte. Hier liegt offenbar ein neuer Körper vor, da derselbe, sowohl mit dem S c h i f f'schen Substanz 1. (S. 28), wie auch mit der Substanz 2 (S. 30) gemengt, Schmelzproben gab, die schon bei 59° bezw. 55 zu sintern begannen und bei 63 bezw. 65° schmolzen. Genauer konnte die kleine vorrätige Substanzmenge bisher nicht untersucht werden.

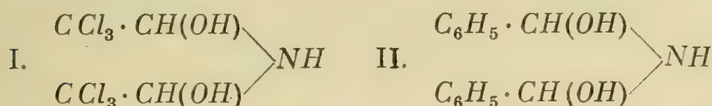
Die Bildung der beiden beschriebenen, nahe verwandten Körper



sowie ihre Eigenschaften stützen ganz entschieden unsere im vorigen Kapitel diskutierte Konstitution für die Abkömmlinge des Aldehydammoniaks. Die Existenz jener wohl charakterisierten und in ihrem chemischen Verhalten den letzteren so ähnlichen Verbindungen bringt einen nicht unterschätzenden Beweis gegen die von D e l è p i n e vertretenen Annahme

über das Vorkommen des heterocyklischen 1, 3, 5-Triazinkerns in Aldehydammoniak und über seinen dehydratisierten Abkömmling $C_6H_5N_3$. Man darf nämlich jetzt fragen: *warum tritt das Chloral mit Ammoniak nicht zu den analogen trimolekularen Körpern,* $(CH_4Cl_3NO)_3$ *und* $(CH_2Cl_3N)_3$, *zusammen?* Das trimolekulare Komplex ist ja für die cyklische Anordnung unerlässlich.

Was ferner den oben beschriebenen, als Dioxy-di-trichloräthylidenimin bezeichneten Körper (I.) betrifft, so kommt ihm ein specielles Interesse aus dem Grunde zu, dass er mit der von F. Francis[1]) als sehr unbeständiges Zwischenprodukt (II.) bei der Hydrobenzamidbildung auftretenden Substanz völlig analog zusammengesetzt ist:



Interessant ist ferner, dass der *aliphatische Vertreter I. dieser Gruppe von Verbindungen beständiger ist als der aromatische,* wohl wegen der noch stärker negativen Natur der Gruppe $—CCl_3$ im Vergleich mit $— C_6H_5$.

Die obige Untersuchung ladet zu Verallgemeinerung der beobachteten Tatsachen und einer weiteren Prüfung der obigen theoretischen Erwägungen ein, nach denen die aliphatischen Aldehydammoniake, diese längst bekannten Verbindungen, von z. T. ganz neuen Gesichtspunkten aufgefasst werden können. Ich werde mich mit dieser Erweiterung unserer Kenntnisse auf dem genannten Gebiete auch fernerhin beschäftigen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2216 (1909).

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 15.

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen aus Petroleum mit Terpentin und Benzol mit Rizinusöl

von

YRJÖ VÄISÄLÄ.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 24.)

(Leitung: Prof. Dr. Hj. Tallqvist).

Die ausgeführten Bestimmungen von Dielektrizitätskonstanten beziehen sich auf Petroleum, Terpentin, Rizinusöl, ferner auf vier Gemische von Petroleum und Terpentin, bei welchen die Zusammensetzung von 20 % zu 20 % variierte, und auf neun Gemische von Benzol und Rizinusöl, bei welchen die Zusammensetzung von 10 % zu 10 % sich änderte. Die Beobachtungen wurden gemacht bei mehreren Temperaturen in der Nähe von 11° C und ebenso bei mehreren Temperaturen in der Nähe von 18° C, so dass auch die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Dielektrizitätskonstanten erhalten wurden. Bei den Versuchen wurde der bekannte Apparat von Nernst benutzt, in ähnlicher Weise wie in einer früheren Arbeit von K. H. A. Angervo und Mikko Liiri[1]), auf welche hier verwiesen werde. Als Normalflüssigkeit verwendete ich Benzol, dessen Dielektrizitätskonstante nach Nernst den Werth 2,258 bei 17° C hat und von der Temperatur so wenig abhängt, dass man es hier nicht zu berücksichtigen braucht. Die bei der Kali-

[1]) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen aus Petroleum mit Terpentin oder mit Rizinusöl sowie ihrer Temperaturkoeffizienten. Öfvers. af Finska Vet. Soc.:s förh. Bd LVI. 1913—1914. Afd. A. N:o 9.

brierung der Messkondensatoren erhaltenen Korrektionen waren so klein, dass man sie angesichts der Beobachtungsfehler vernachlässigen konnte. Bei den Versuchen mit Gemischen aus Benzol und Rizinusöl wurden, um nicht zu grosse Verschiebungen der Glasplatte des einen Messkondensators zu erlangen, beide Platten auf ein Mal verschoben und zwar in entgegengesetzten Richtungen. Zu dem Zwecke wurde durch mehrere Messungen die Bedeutung des Scalenteiles des einen Messkondensators in Scalenteilen des anderen ermittelt, und zwar ergab sich, dass einem Scalenteile des linken Kondensators 0,816 Scalenteile des rechten Kondensators entsprachen. Beide Kondensatoren sind also bedeutend verschieden von einander, obgleich jeder ziemlich gleichmässig ist. In jeder Messungsreihe mit Gemischen aus zwei Flüssigkeiten, wie z. B. mit Petroleum und Terpentin wurde in solcher Ordnung beobachtet, dass der Trogkondensator der Reihe nach Luft, Benzol, Petroleum, Mischung von Petroleum mit je 20, 40, 60, 80 Prozent Terpentin, Terpentin, Benzol und schliesslich wieder Luft enthielt. In der nachfolgenden Reihe wurden die Gemische in umgekehrter Ordnung genommen.

Die Tabelle I enthält die Resultate, welche sich auf Beobachtungen mit Petroleum und Terpentin und Gemischen von beiden beziehen.

Tab. I. **Dielektrizitätskonstante von Gemischen aus Petroleum und Terpentin.**

Gehalt an		Dielektrizitätskonstante ε.									
Petroleum	Terpentin	+ 9,6° C	+ 11,3° C	+ 11,6° C	+ 11,0° C	+ 11,0° C	+ 18,8° C	+ 16,1° C	+ 17,5° C	+ 16,7° C	+ 18,4° C
100%	0%	2,16	2,14	2,29	1,76	1,99	2,12	2,03	2,21	2,24	2,26
80%	20%	2,31	2,16	2,13	2,12	2,25	2,25	1,79	2,01	2,40	2,36
60%	40%	2,42	2,14	2,38	2,22	2,41	2,23	1,98	2,22	2,32	2,35
40%	60%	2,31	2,35	2,25	2,34	2,28	2,31	2,26	2,27	2,34	2,34
20%	80%	2,53	2,32	2,43	2,25	2,42	2,17	2,24	2,36	2,52	2,61
0%	100%	2,70	2,31	2,46	2,37	2,44	2,29	2,30	2,33	2,53	2,59

Als Mittel aus den Werten bei der niedrigeren Temperatur und aus den Werten bei der höheren Temperatur erhält man eine sog. reduzierte Dielektrizitätskonstante, welche in der Tabelle II enthalten ist. Trägt man in einem Koordinatensystem den Prozentgehalt an Terpentin als Abszisse, die reduzierte Dielektrizitätskonstante als Ordinate auf, so sieht man, dass die Ahhängigkeit zwischen beiden Grössen eine lineare ist (Tafel I.) Nach der Methode der kleinsten Quadrate ist für die beiden in Betracht kommenden Temperaturen 10,8° C und 17,5° C die wahrscheinlichste die Beobachtungen darstellende Gerade ermittelt worden und auf der Tafel veranschaulicht [1]). Es ergab sich dabei, wenn p den Prozentgehalt an Terpentin bezeichnet, bez.

$$\text{bei } t = 10{,}8^\circ \qquad \varepsilon = 2{,}288 + 0{,}364 \, \frac{p-50}{100},$$

$$\text{bei } t = 17{,}5^\circ \qquad \varepsilon = 2{,}273 + 0{,}277 \, \frac{p-50}{100}.$$

Die Tabelle II enthält ausser den aus den Beobachtungen bestimmten Werten die aus diesen beiden Gleichungen berechneten Werte, sowie den daraus berechneten Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante ε der verschiedenen Gemische, unter der Voraussetzung dass ε von t linear abhängt.

---

[1]) Auf der Tafel ist wegen grösserer Deutlichkeit das Koordinatensystem bei der oberen Geraden etwas nach oben verschoben. Ähnliches gilt für Tafel II.

Tab. II. **Beobachtete und berechnete Dielektrizitätskonstanten von Gemischen aus Petroleum und Terpentin, nebst Temperaturkoeffizienten.**

Gehalt an		$t = +10{,}8°$ C			$t = +17{,}5°$ C			Temperaturkoeff. pro 1° C
Petroleum	Terpentin	ε beob.	ε berechn.	Diff.	ε beob.	ε berechn.	Diff.	
100 %	0 %	2,06	2,106	−1,7 %	2,17	2,135	+1,6 %	+0,0020
80 %	20 %	2,19	2,179	+0,5 %	2,16	2,190	−1,4 %	+0,0008
60 %	40 %	2,31	2,252	+2,5 %	2,22	2,245	+1,1 %	−0,0005
40 %	60 %	2,31	2,324	−0,6 %	2,30	2,301	0,0 %	−0,0015
20 %	80 %	2,39	2,397	−0,3 %	2,38	2,356	+0,6 %	−0,0026
0 %	100 %	2,46	2,470	−0,4 %	2,41	2,411	0,0 %	−0,0036

Aus den beiden obigen Gleichungen bildet man auch die eine für verschiedene Gemische und Temperaturen geltende Gleichung

$$\varepsilon = 2{,}280 - 0{,}0022\,(t - 14{,}2) + \left\{0{,}320 - 0{,}0130\,(t - 14{,}2)\right\}\frac{p - 50}{100}.$$

Dieselbe kann, wenn man den Temperaturkoeffizienten hervorheben will, auch in der Form

$$\varepsilon = 2{,}280 + 0{,}320\,\frac{p - 50}{100} - \left\{0{,}0022 + 0{,}0130\,\frac{p - 50}{100}\right\}(t - 14{,}2)$$

geschrieben werden.

Die Tabelle III enthält die Dielektrizitätskonstanten, welche die Beobachtungen an Rizinusöl und Gemischen aus Benzol und Rizinusöl ergaben, und zwar wieder für zwei verschiedene Temperaturgruppen.

Tab. III. **Dielektrizitätskonstante von Gemischen aus Benzol und Rizinusöl.**

Gehalt an		Dielektrizitätskonstante ε									
Benzol	Rizinusöl	+ 11,0° C	+ 12,0° C	+ 11,7° C	+ 11,5° C	+ 13,1° C	+ 20,6° C	+ 16,7° C	+ 17,1° C	+ 19,7° C	+ 17,6° C
100%	0%	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26
90%	10%	2,43	2,39	2,54	2,69	2,67	2,41	2,46	2,57	2,50	2,87
80%	20%	2,68	2,50	2,72	2,89	2,81	2,63	2,60	2,53	2,64	2,75
70%	30%	2,88	2,86	2,50	2,82	2,97	2,77	3,27	2,93	2,77	3,13
60%	40%	3,09	2,94	2,90	—	3,32	2,89	2,73	3,24	3,11	3,29
50%	50%	3,22	3,48	3,51	3,29	3,58	3,10	3,45	3,28	3,18	3,67
40%	60%	3,56	3,54	3,68	3,50	3,74	3,81	3,52	3,36	3,23	3,89
30%	70%	3,83	3,87	4,15	4,21	4,17	3,68	3,60	3,85	3,67	3,89
20%	80%	4,38	3,87	4,34	4,06	4,41	3,85	4,03	4,02	3,74	4,45
10%	90%	4,80	4,36	4,42	5,10	4,61	4,18	4,42	4,10	4,17	4,78
0%	100%	4,81	4,30	5,00	5,07	5,24	4,76	4,61	4,56	4,46	5,18

Hieraus wurden für jedes Gemisch zwei den Temperaturen $t=+11{,}9°$ und $t=+18{,}3°$ entsprechende reduzierte Werte der Dielektrizitätskonstanten ε berechnet. Dieselben sind in der Tabelle IV enthalten. Stellt man diese Werte von ε graphisch dar, mit dem Prozentgehalt p an Rizinusöl als Abszisse, wie in der Tafel II, so sieht man, dass dieselben noch ziemlich gut durch eine Gerade, aber noch besser durch einen schwach nach unten gekrümmten Parabelbogen dargestellt werden. Sowohl Gerade als Parabelbogen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und auf der Tafel veranschaulicht. Bei dem letzteren ist die Quadratsumme der übrig bleibenden Fehler nur ungefär ein Drittel von dem Betrage bei der ersteren. Als Gleichungen der beiden Geraden ergeben sich bez.

$$\text{bei } t=+11{,}9° \qquad \varepsilon = 3{,}48 + 2{,}64\,\frac{p-50}{100},$$

$$\text{bei } t=+18{,}3° \qquad \varepsilon = 3{,}38 + 2{,}32\,\frac{p-50}{100}$$

und als Gleichungen der Parabeln bez.

$$\text{bei } t = +11{,}9^\circ \qquad \varepsilon = 3{,}38 + 2{,}64\,\frac{p-50}{100} + 0{,}94\left(\frac{p-50}{100}\right)^2,$$

$$\text{bei } t = +18{,}3^\circ \qquad \varepsilon = 3{,}31 + 2{,}32\,\frac{p-50}{100} + 0{,}71\left(\frac{p-50}{100}\right)^2.$$

Die nach den Parabelgleichungen berechneten Werte von ε sind angegeben in der Tabelle IV. Dieselbe enthält ferner die Differenzen zwischen den beobachteten und den so berechneten Werten sowie den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante für die verschiedenen Gemische, unter Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit zwischen ε und t.

Tab. IV. **Beobachtete und berechnete Dielektrizitätskonstanten von Gemischen aus Benzol und Rizinusöl, nebst Temperaturkoeffizienten.**

Gehalt an		$t = +11{,}9^\circ$ C			$t = +18{,}3^\circ$ C			Temperaturkoeff. pro 1° C
Benzol	Rizinusöl	ε beob.	ε berechn.	Diff.	ε beob.	ε berechn.	Diff.	
100 %	0 %	(2,26)	2,295	— 1,5 %	(2,26)	2,328	— 3,0 %	+ 0,0022
90 %	10 %	2,54	2,474	+ 2,6 %	2,56	2,496	+ 2,5 %	+ 0,0015
80 %	20 %	2,73	2,673	+ 2,1 %	2,63	2,678	— 1,8 %	+ 0,0003
70 %	30 %	2,81	2,890	— 2,9 %	2,97	2,874	+ 3,2 %	— 0,0009
60 %	40 %	3,06	3,125	— 2,1 %	3,05	3,085	— 1,1 %	— 0,0020
50 %	50 %	3,42	3,380	+ 1,2 %	3,31	3,310	+ 0,9 %	— 0,0033
40 %	60 %	3,60	3,653	— 0,2 %	3,56	3,549	+ 0,3 %	— 0,0045
30 %	70 %	4,05	3,946	+ 2,5 %	3,74	3,802	— 1,7 %	— 0,0058
20 %	80 %	4,22	4,257	— 0,9 %	4,02	4,070	— 1,2 %	— 0,0070
10 %	90 %	4,66	4,586	+ 1,6 %	4,33	4,352	— 0,5 %	— 0,0082
0 %	100 %	4,88	4,935	— 1,1 %	4,71	4,648	+ 1,3 %	— 0,0093

Die beiden obigen parabolischen Gleichungen werden in folgende für verschiedene Prozentgehalte und Temperaturen geltende Gleichung zusammengefasst.

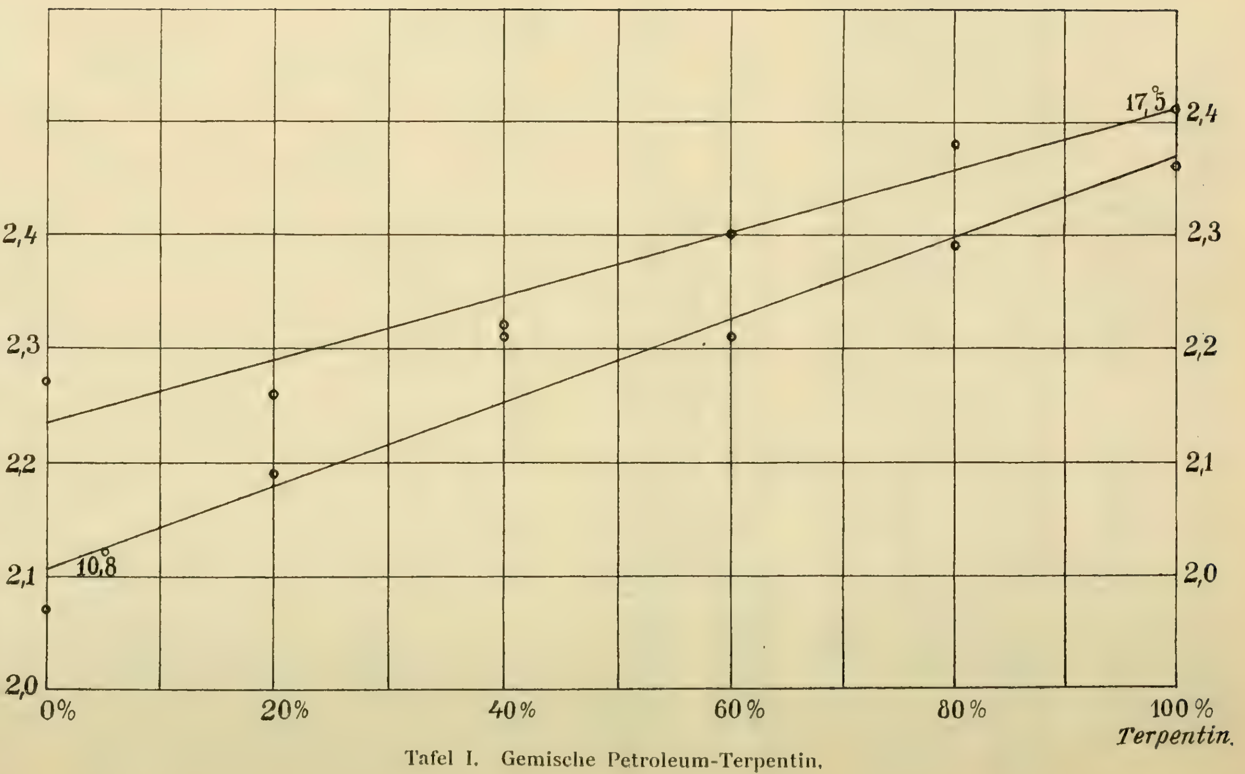
$$\varepsilon = 3{,}345 - 0{,}011\,(t - 15{,}1) + \left\{ 2{,}48 - 0{,}050\,(t - 15{,}1) \right\} \frac{p-50}{100} + \\ + \left\{ 0{,}825 - 0{,}036\,(t - 15{,}1) \right\} \left(\frac{p-50}{100} \right)^2.$$

Um den Temperaturkoeffizienten besser hervorzuheben, kann man diese Gleichung auch in der Form

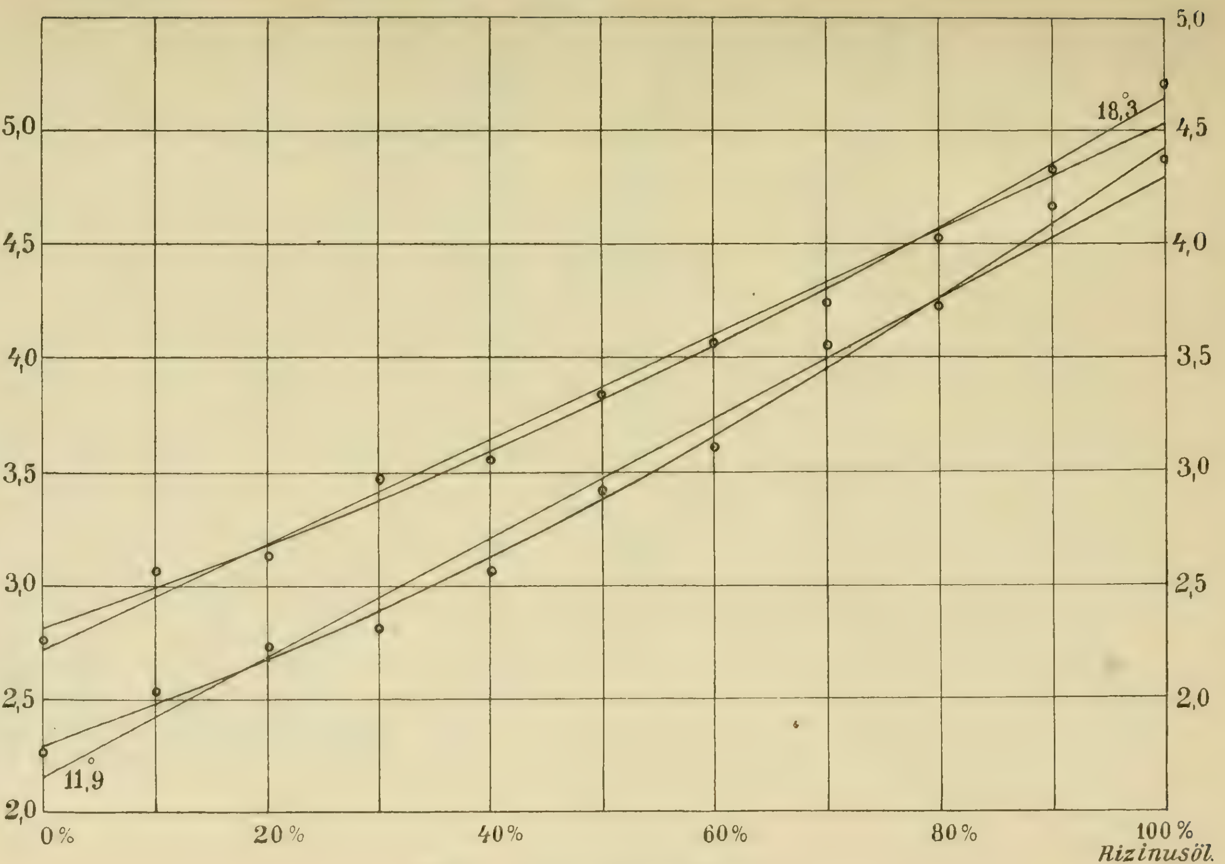
$$\varepsilon = 3{,}345 + 2{,}48\,\frac{p-50}{100} + 0{,}825 \left(\frac{p-50}{100} \right)^2 \\ - \left\{ 0{,}011 + 0{,}050\,\frac{p-50}{100} + 0{,}036 \left(\frac{p-50}{100} \right)^2 \right\} (t - 15{,}1)$$

schreiben.

Obige Arbeit ist ausgeführt in dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors.



Tafel I. Gemische Petroleum-Terpentin.



Tafel II. Gemische Benzol-Rizinusöl.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 16.

Widerstandsmessungen an Kohlenstäben bei verschiedenen Temperaturen

von

Arvo Mustala.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 25).

(Leitung: Prof. D:r Hj. Tallqvist).

Es wurden Widerstandsmessungen an acht verschiedenen, zylindrischen Kohlenstäben ausgeführt. Die Stäbe N:ris 1, 2, 3, 4 und 8 waren Bogenlampenkohlen, und zwar die vier ersten dichte Kohlen von feiner Struktur, N:o 8 weniger dicht und von ziemlich grober Struktur. Die N:ris 1, 2 und 3 trugen die Fabrikmarke »E 2+E+Homogenkohle+2+Gebr. Siemens & C:o Lichtenberg», N:o 4 die Marke »W—X—1-Ship-Carbon-Vienna-Ansiria». Die Stäbe N:ris 5, 6 und 7 waren viel dünnere dichte Kohlen von ziemlich grober Struktur, wie sie früher zu Fernsprecher-Mikrophonen benutzt wurden. Die Enden der dickeren Kohlenstäbe wurden auf einer Länge von etwa 0,5 cm sorgfältig verkupfert; an den Kupferüberzug wurde ein Kupferdraht mit Zinn angelötet. Die Enden der feineren Kohlenstäbe wurden auf einer Länge von ungefähr 1 cm galvanisch verkupfert; die Verkupferung wurde einige wenige Mal mit Kupferdraht umwickelt und das ganze noch mit sehr feinem Kupferdraht bewickelt. Hiernach wurde nochmals galvanisch verkupfert, um einen

möglichst guten Anschluss zwischen Kohle und Kupfer zu bekommen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass man die Kohle über den Schmelzpunkt des Zinns erwärmen kann.

Die Widerstände der Kohlenstäbe wurden in einer Wheatstone'schen Brücke gemessen, welche einen 5 m langen, um einen Marmorzylinder schraubenförmig gewickelten Messdraht von 12 Ohm Widerstand enthielt. Die Ablesungen konnten auf 0,5 mm genau gemacht werden. Die Kohlenstäbe waren durch etwa 3 m lange Kupferdrähte, deren Widerstände besonders gemessen wurden, mit der Brücke verbunden. Meistens wurde mit Gleichstrom und Galvanometer gearbeitet; einige Versuche wurden jedoch auch mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Beide Bestimmungsarten gaben ziemlich genau übereinstimmende Resultate, jedoch schien die Gleichstrommethode den Vorzug zu verdienen.

Zwecks Erwärmung der Kohlenstäbe waren sie in einem Kupferkasten mit doppelten Wänden isoliert eingeschlossen, dessen innerer Luft enthaltender Raum den Kohlenstab aufnahm, während der Zwischenraum mit Leinöl gefüllt war. Die Temperatur des Innenraumes wurde mit vier Thermometern gemessen, welche in ganzen Graden, von —20° C bis +260° C, geteilt waren. Zur Erwärmung des Kastens dienten vier Bunsenlampen. Als die Temperatur des Innenraumes sich der gewünschten näherte, wurden die Lampen gelöscht. Der Kohlenstab erwärmte sich langsamer als das umgebende Öl, so dass dessen Temperatur noch einige Zeit zunahm. Die Widerstandsmessung geschah in dem Augenblicke, in welchem der Kohlenstab seine höchste Temperatur angenommen hatte; dieser Zeitpunkt liess sich durch die Umkehr im Gange des Galvanometerausschlags leicht feststellen. Man war durch diese Anordnung sicher, dass der Kohlenstab die Temperatur der umgebenden Luftmasse angenommen hatte. Einige Widerstandsmessungen wurden auch bei Temperaturen unter 0° ausgeführt, die durch Anwendung einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erzielt wurden. Das ganze benutzte Temperaturgebiet streckte sich von etwa —15° C bis etwa +210° C.

Bei den meisten Kohlenstäben wurden mehrere Reihen von Widerstandsmessungen ausgeführt. Diese Reihen sind in den nachfolgenden Tabellen durch römische Ziffer angegeben. Bei den Kohlen N:ris 1 und 2 sind nur zwei Reihen ausgeführt worden. Die Tabellen enthalten die gemessenen Werte W des Widerstandes in Ohm des Kohlenstabes nebst Zuleitung, den daraus durch Abziehen des Zuleitungswiderstandes (ungefähr 0,1 Ohm) erhaltenen Widerstand w des Kohlenstabes, den aus den Werten w berechneten Widerstandskoeffizienten $\frac{\Delta w}{\Delta t}$ sowie in je einer ausgewählten Reihe einen sog. berechneten Widerstand w, welcher einer unten zu erwähnenden theoretischen Formel entnommen ist. Ausserdem bezeichnen t die Temperatur des Kohlenstabes in ° C, $T=t+273$ dessen absolute Temperatur, L die Länge des Kohlenstabes in cm, p die Summe der Längen der beiden galvanisch verkupferten Köpfe des Stabes und $l=L-p$ die Länge des reinen Kohlenstabes, schliesslich h dessen Durchmesser, alles in cm. Als spezifischer Widerstand ϱ des Kohlenstabes berechnet sich hieraus

$$(1) \qquad \varrho = w \frac{\pi h^2}{4 l}.$$

Ein Hauptzweck der Arbeit war zu untersuchen, ob die von J. Koenigsberger aus der Elektronentheorie abgeleitete Formel für den Widerstand fester Körper[1]) auch auf Kohlen anwendbar ist. Diese Formel lautet

$$(2) \qquad w = w_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) e^{-q \frac{t}{T \cdot 273}}.$$

[1]) Siehe Joh. Koenigsberger und O. Reichenheim: Über ein Temperaturgesetz der elektrischen Leitfähigkeit fester einheitlicher Substanzen und einige Folgerungen daraus, Phys. Zs. 7, Seite 570, 1906; Joh. Koenigsberger: Über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und die Elektronentheorie derselben, Phys. Zs. 8, Seite 833, 1907; Joh. Koenigsberger: Stand der Forschung über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und ihre Beziehung zur Elektronentheorie, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 4, Seite 158, 1907.

Es ist w_0 der Widerstand des Körpers bei 0° C, α, β, q sind Constanten und zwar sollte nach Koenigsberger w zwischen 0,0025 und 0,0055, β zwischen —0,000009 und +0,000009 gelegen sein. Sämmtliche Konstanten der Formel (2) wurden aus den gemessenen Widerständen durch ein Interpolationsverfahren mit successiven Annäherungen unter Zugrundelegung einer vereinfachten linearen Gleichung möglichst genau ermittelt. Es ergaben sich dabei so gute Werte, dass auf eine sehr zeitraubende Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate verzichtet werden konnte.

Nach der auf jeden Kohlenstab sich beziehenden Tabelle sind die für den Widerstand w und den spezifischen Widerstand ϱ des Kohlenstabes berechneten Gleichungen vom Typus (2) angeführt. Bei den Kohlenstäben N:ris 1 und 2 konnte man den Exponentialfaktor vernachlässigen und lineare Gleichungen für w und ϱ benutzen. Auch bei den anderen Kohlenstäben ist die angenäherte lineare Temperaturgleichung in Klammern angegeben.

Es mag schon hier erwähnt werden, dass *die Koenigsbergersche theoretische Widerstandsformel sich im allgemeinen auch bei gepressten künstlichen Kohlenstäben bewährt.*

Kohlenstab N:o 1.

L=33,8 cm, p=(0,7+0,8) cm, l=32,3 cm, h=1,3 cm.

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	20	0,2910	0,1975	— 0,00002	0,1975
»	65	0,2901	0,1966	3	0,1963
»	115	0,2887	0,1952	3	0,1950
»	165	0,2872	0,1937		0,1937
II	16	0,2908	0,1973	— 0,00002	0,1976
»	61	0,2899	0,1964	3	0,1964
»	102	0,2887	0,1952	3	0,1954
»	162	0,2872	0,1937		0,1938

$$w = 0{,}1980\ (1 - 0{,}000131\, t),$$
$$\varrho = 0{,}008136\ (1 - 0{,}000131\, t).$$

Kohlenstab N:o 2.

$L=31$ cm, $p=(0{,}7+0{,}7)$ cm, $l=29{,}6$ cm, $h=1{,}195$ cm.

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	24	0,3190	0,2124	— 0,00003	0,2124
»	61	0,3179	0,2112	2	0,2114
»	94	0,3171	0,2104	3	0,2105
»	136	0,3159	0,2092	2	0,2093
»	164	0,3152	0,2085		0,2086
II	24	0,3192	0,2125	— 0,00003	0,2124
»	68	0,3178	0,2111	2	0,2112
»	118	0,3167	0,2100	3	0,2098
»	166	0,3154	0,2087		0,2085

$$w=0{,}2131\ (1-0{,}000130\,t),$$
$$\rho=0{,}008075\ (1-0{,}000130\,t).$$

Kohlenstab N:o 3.

$L=29{,}3$ cm, $p=(0{,}3+0{,}2)$ cm, $l=28{,}8$ cm, $h=0{,}798$ cm.

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	23	0,5891	0,4827	— 0,000096	—
»	67	0,5849	0,4785	90	—
»	100	0,5819	0,4755	90	—
»	129	0,5793	0,4729	84	—
»	160	0,5767	0,4703		—
II	22	0,5895	0,4831	— 0,000092	—
»	60	0,5860	0,4796	95	—
»	104	9,5818	0,4754	89	—
»	131	0,5794	0,4730	87	—
»	166	0,5764	0,4700		—

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
III	20	0,5899	0,4833	— 0,000093	—
»	64	0,5858	0,4792	92	—
»	100	0,5825	0,4759	85	—
»	127	0,5802	0,4736	88	—
»	169	0,5765	0,4699		—
IV	21,2	0,6005	0,4841	— 0,000090	0,4837
»	66,8	0,5964	0,4799	83	0,4802
»	109	0,5929	0,4764	82	0,4768
»	139	0,5904	0,4740	70	0,4743
»	168	0,5884	0,4719		0,4714
V	23,5	0,6024	0,4860	— 0,000091	—
»	57	0,5994	0,4830	89	—
»	88,5	0,5966	0,4801	87	—
»	120	0,5938	0,4774	96	—
»	145	0,5914	0,4750	84	—
»	170	0,5893	0,4729		—
VI	21	0,6000	0,4835	— 0,000088	—
»	55	0,5970	0,4805	86	—
»	84	0,5944	0,4780	97	—
»	113,5	0,5916	0,4752	76	—
»	133	0,5900	0,4737	75	—
»	167	0,5875	0,3710		—
VII	16	0,6003	0,4839	— 0,000092	—
»	— 12,5	0,6029	0,4865		—
VIII	16	0,6003	0,4839	— 0,000091	—
»	— 13	0,6028	0,4864		—

Reihe IV.

$$w = 0{,}4862 \quad (1 + 0{,}005188\, t - 0{,}00000611\, t^2)\, e^{-402 \frac{t}{T\,.\,273}},$$

$$\varrho = 0{,}008446\, (1 + 0{,}005188\, t - 0{,}00000611\, t^2)\, e^{-402 \frac{t}{T\,.\,273}},$$

$$[\varrho = 0{,}008446\, (1 - 0{,}000177\, t)].$$

Kohlenstab N:o 4.

$L = 35{,}2$ cm, $p = (0{,}5 + 0{,}6)$ cm, $l = 34{,}1$ cm, $h = 0{,}81$ cm.

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	20	0,7184	0,6020		—
				— 0,000117	
»	62	0,7135	0,5971		—
				124	
»	89,5	0,7101	0,5937		—
				132	
»	118,5	0,7064	0,5900		—
				125	
»	162,5	0,7010	0,5845		—
II	25	0,7184	0,6019		0,6019
				— 0,000121	
»	44	0,7160	0,5996		0,5996
				121	
»	73	0,7126	0,5961		0,5961
				117	
»	93,5	0,7102	0,5937		0,5931
				119	
»	112,5	0,7079	0,5915		0,5915
				120	
»	142,5	0,7043	0,5878		0,5879
				120	
»	168	0,7012	0,5848		0,5847
III	20	0,7197	0,6032		—
				— 0,000122	
»	49	0,7161	0,5997		—
				121	
»	72,5	0,7133	0,5969		—
				122	
»	97	0,7103	0,5939		—
				120	
»	125,5	0,7069	0,5904		—
				116	
»	141	0,7051	0,5886		—
				115	
»	168,5	0,7019	0,5855		—
IV	22	0,7186	0,6021		—
				— 0,000123	
»	— 14,5	0,7230	0,6066		—
V	21	0,7179	0,6014		—
				— 0,000126	
»	— 15,5	0,7224	0,6060		—

Reihe II.

$$w = 0{,}6049 \quad (1 + 0{,}005793\, t - 0{,}00000619\, t^2)\, e^{-445 \frac{t}{T \,.\, 273}},$$

$$\varrho = 0{,}009141\, (1 + 0{,}005793\, t - 0{,}00000619\, t^2)\, e^{-445 \frac{t}{T \,.\, 273}},$$

$$[\varrho = 0{,}009141\, (1 - 0{,}000197\, t)].$$

Kohlenstab N:o 5.

$L = 36{,}8$ cm, $p = (0{,}8 + 1{,}0)$ cm, $l = 35{,}0$ cm, $h = 0{,}417$ cm.

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	20	1,0483	0,9425	— 0,000271	—
»	52,5	1,0395	0,9337	234	—
»	97	1,0291	0,9233	221	—
»	130	1,0218	0,9160	289	—
»	159	1,0134	0,9076	296	—
»	170,5	1,0100	0,9042	267	—
»	181	1,0072	0,9014	291	—
»	209,5	0,9989	0,8931	244	—
»	198	1,0017	0,8959	278	—
»	175	1,0081	0,9023	278	—
»	160	1,0129	0,9071	278	—
»	148,5	1,0161	0,9103	300	—
»	137	1,0193	0,9135	286	—
»	129	1,0217	0,9159	282	—
»	119,5	1,0247	0,9189	277	—
»	100	1,0302	0,9244	277	—
»	87	1,0338	0,9280	267	—
»	81	1,0352	0,9294	285	—
»	70,5	1,0382	0,9324	283	—
»	56	1,0423	0,9365		—
II	19,5	1,0526	0,9468	— 0,000263	—
»	51	1,0443	0,9385	267	—
»	73,5	1,0383	0,9325	265	—
»	90,5	1,0338	0,9280	270	—
»	109	1,0288	0,9230	274	—
»	134,5	1,0218	0,9160	290	—
»	150	1,0173	0,9115	293	—
»	173,5	1,0104	0,9046	305	—
»	202	1,0017	0,8959		—

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
III	18	1,0531	0,9473	— 0,000270	—
»	55	1,0431	0,9373	271	—
»	91,5	1,0332	0,9274	275	—
»	122	1,0248	0,9190	277	—
»	152	1,0165	0,9107	278	—
»	184	1,0076	0,9018		—
IV	21,8	1,0619	0,9456	— 0,000283	—
»	49	1,0542	0,9379	292	—
»	75	1,0466	0,9303	292	—
»	101	1,0390	0,9227	312	—
»	124	1,0318	0,9155	295	—
»	152,5	1,0234	0,9071	286	—
»	178	1,0161	0,8998	320	—
»	205,5	1,0073	0,8910	274	0,8911
»	182,5	1,0136	0,8973	265	0,8975
»	151,5	1,0218	0,9055	270	0,9059
»	124,5	1,0291	0,9128	271	0,9129
»	103,5	1,0348	0,9185	265	0,9185
»	74,5	1,0425	0,9262	276	0,9263
»	60	1,0465	0,9302	292	0,9304
»	47	1,0503	0,9340	288	0,9342
»	24,5	1,0568	0,9405		0,9407

Reihe IV, abnehmende Temperaturen.

$$w = 0{,}9475 \quad (1 + 0{,}00605\, t - 0{,}0000064\, t^2)\, e^{-471 \frac{t}{T \cdot 273}},$$

$$\varrho = 0{,}003697\, (1 + 0{,}00605\, t - 0{,}0000064\, t^2)\, e^{-471 \frac{t}{T \cdot 273}},$$

$$[\varrho = 0{,}003697\, (1 - 0{,}00030\, t + \ldots\ldots)],$$

Kohlenstab N:o 6.

$L = 36{,}5$ cm, $p = (1{,}0 + 1{,}0)$ cm, $l = 34{,}5$ cm, $h = 0{,}309$ cm.

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	16,5	1,8736	1,7684	— 0,000581	—
»	53,5	1,8521	1,7469	515	—
»	98	1,8292	1,7240	540	—
»	141	1,8060	1,7008	506	—
»	182,5	1,7850	1,6798	512	—
»	221	1,7651	1,6599		—
II	22,5	1,8686	1,7634	— 0,000567	—
»	52,5	1,8516	1,7464	536	—
»	79	1,8374	1,7322	525	—
»	116	1,8180	1,7128	520	—
»	148,5	1,8011	1,6959	500	—
»	171,5	1,7896	1,6844	487	—
»	201,5	1,7750	1,6698	483	—
»	229	1,7617	1,6565		—
III	16,5	1,8724	1,7672	— 0,000573	—
»	49,5	1,8535	1,7483	526	—
»	82	1,8364	1,7312	528	—
»	118	1,8174	1,7122	504	—
»	143	1,8048	1,6996	493	—
»	165,5	1,7937	1,6885	482	—
»	202	1,7761	1,6709		—
IV	22	1,8695	1,7643	— 0,000556	1,7647
»	56,5	1,8503	1,7451	527	1,7450
»	93,5	1,8308	1,7256	520	1,7267
»	126	1,8139	1,7087	500	1,7085
»	156	1,7989	1,6937	500	1,6935
»	179	1,7874	1,6822	495	1,6819
»	224	1,7651	1,6599		1,6579
V	18,5	1,8883	1,7831	— 0,000584	—
»	— 13,5	1,9070	1,8018		—

Reihe IV.

$$w = 1{,}7768 \quad (1 + 0{,}00610\, t - 0{,}00000636\, t^2)\, e^{-476 \frac{t}{T\,.\,273}},$$

$$\varrho = 0{,}003862\, (1 + 0{,}00610\, t - 0{,}00000636\, t^2)\, e^{-476 \frac{t}{T\,.\,273}},$$

$$[\varrho = 0{,}003862\, (1 - 0{,}00031\, t + \ldots)].$$

Kohlenstab N:o 7.

$L = 36{,}7$ cm, $p = (0{,}8 + 0{,}7)$ cm, $l = 35{,}2$ cm, $h = 0{,}213$ cm.

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	21	3,6855	3,5742		—
				— 0,001067	
»	70,5	3,6327	3,5214		—
				884	
»	142	3,5694	3,4581		—
				882	
»	178,5	3,5372	3,4259		—
				983	
»	207,5	3,5087	3,3974		—
II	15	3,7096	3,5983		—
				— 0,001100	
»	49	3,6722	3,5609		—
				1004	
»	95	3,6260	3,5147		—
				988	
»	127	3,5944	3,4831		—
				1013	
»	157	3,5640	3,4527		—
				1027	
»	187	3,5332	3,4219		—
				977	
»	213	3,5078	3,3965		—
III	17,5	3,7162	3,6049		—
				— 0,001014	
»	60,5	3,6716	3,5603		—
				1014	
»	125,5	3,6057	3,4944		—
				998	
»	167	3,5643	3,4536		—
				1004	
»	218	3,5131	3,4018		—
IV	16	3,7233	3,6120		—
				— 0,001070	
»	61,5	3,6746	3,5633		—
				1007	
»	107,5	3,6283	3,5170		—
				1009	
»	150,5	3,5849	3,4736		—
				998	
»	215	3,5205	3,4092		—

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
V	35	3,7033	3,5920	— 0,001062	—
»	82	3,6534	3,5421	1004	—
»	133,5	3,6017	3,4904	991	—
»	174	3,5616	3,4503	997	—
»	211,5	3,5242	3,4129		—
VI	20	3,7174	3,6061	— 0,001053	3,6062
»	50	3,6858	3,5745	1044	3,5746
»	93,5	3,6404	3,5291	992	3,5305
»	117,5	3,6166	3,5053	1001	3,5075
»	151	3,5829	3,4716	966	3,4752
»	183	3,5520	3,4407	994	3,4430
»	217	3,5192	3,4079		3,4063
VII	18,5	3,7266	3,6153	— 0,001130	—
»	— 12,5	3,7618	3,6505		—
VIII	22	3,7266	3,6153	— 0,001133	—
»	— 17	3,7708	3,6595		—

Reihe VI.

$$w = 3{,}6272\ (1 + 0{,}005901\, t - 0{,}00000637\, t^2)\, e^{-460 \frac{t}{T \cdot 273}},$$

$$\varrho = 0{,}003672\, (1 + 0{,}005901\, t - 0{,}00000637\, t^2)\, e^{-460 \frac{t}{T \cdot 273}},$$

$$[\varrho = 0{,}003672\, (1 - 0{,}00027\, t + \ldots)].$$

Kohlenstab N:o 8.

$L = 35{,}9$ cm, $p = (0{,}6 + 0{,}6)$ cm, $l = 34{,}7$ cm, $h = 0{,}6$ cm.

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	23,5	2,0667	1,9504	— 0,00175	—
»	39	2,0396	1,9233	165	—
»	51	2,0196	1,9033	168	—
»	61,5	2,0019	1,8856	151	—
»	69	1,9906	1,8743	155	—
»	80,5	1,9727	1,8564	144	—

Reihe	t^0	W in Ohm	w beob.	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	w ber.
I	87,2	1,9631	1,8468	— 0,00151	—
»	95,5	1,9507	1,8344	146	—
»	106,2	1,9350	1,8187	150	—
»	113,4	1,9236	1,8073	142	—
»	123,2	1,9096	1,7933	448	—
»	133	1,8950	1,7787	176	—
»	140	1,8827	1,7664	156	—
»	151	1,8655	1,7492	143	—
»	166	1,8440	1,7277		—
II	20,2	2,0642	1,9479	— 0,00173	—
»	38,7	2,0321	1,9158	167	—
»	57,8	2,0002	1,8839	154	—
»	75	1,9738	1,8575	152	—
»	88,9	1,9526	1,8363	143	—
»	101,6	1,9344	1,8181	145	—
»	117,9	1,9106	1,7943	134	—
»	133	1,8904	1,7741	138	—
»	150,6	1,8660	1,7497	138	—
»	169,2	1,8403	1,7240		—
III	23,5	2,0528	1,9365	— 0,00163	1,9368
»	50,2	2,0096	1,8933	154	1,8910
»	79,6	1,9643	1,8480	148	1,8466
»	103	1,9296	1,8133	136	1,8123
»	128,2	1,8954	1,7791	138	1,7770
»	144,4	1,8736	1,7567	138	1,7551
»	168,4	1,8397	1,7234	132	1,7232
»	146,4	1,8688	1,7525	132	1,7524
»	127,3	1,8940	1,7777	142	1,7783
»	103,5	1,9278	1,8115	147	1,8116
»	82	1,9593	1,8430	152	1,8429
»	58,2	1,9955	1,8792	166	1,8797
»	28,1	2,0453	1,9290		1,9293
IV	21,5	2,0602	1,9439	— 0,00176	—
»	— 16,3	2,1266	2,0103		—
V	— 15,7	2,1220	2,0057	— 0,00192	—
»	20	2,0569	1,9406		—

Reihe III.

$$w = 1{,}9769 \quad (1 + 0{,}006216\, t - 0{,}00000798\, t^2)\, e^{-527 \frac{t}{T \cdot 273}},$$

$$\varrho = 0{,}016108\, (1 + 0{,}006216\, t - 0{,}00000798\, t^2)\, e^{-527 \frac{t}{T \cdot 273}},$$

$$[\varrho = 0{,}016108\, (1 - 0{,}0008 \quad t + \ldots)].$$

Wie ein Vergleich der experimentell bestimmten und der nach Koenigsbergers Formel berechneten Werte des Widerstandes der Kohlenstäbe zeigt, wird diese Formel gut befriedigt. Der Unterschied beider Werte beträgt oft nur wenige Zehntausendstel Ohm, bei den grösseren Widerständen höchstens wenige Tausendstel Ohm. In einigen Fällen könnte die Übereinstimmung vielleicht noch ein klein wenig verbessert werden durch nochmalige Korrektionen an den Konstanten w_0, α, β, q der Formel (2). Man beachte, dass die aufgestellten numerischen Formeln sich nur auf das benutzte Temperaturgebiet beziehen. Für ein grösseres Gebiet würde man wohl etwas andere Konstanten bekommen, um so mehr als in der Formel von Koenigsberger zwei Factoren enthalten sind, welche in entgegengesetztem Sinne wirken.

Bei jedem Kohlenstab sind die in den verschiedenen Reihen enthaltenen Werte des Widerstandes w graphisch dargestellt, in den Tafeln I bis VII. Die theoretisch sich ergebende Kurve ist nicht eingezogen; dieselbe fällt meistens sehr genau mit der experimentell bestimmten Kurve zusammen.

Die Abnahme des Widerstandes der Kohle mit wachsender Temperatur verläuft in jeder Reihe ziemlich regelmässig; im allgemeinen sind die Unregelmässigkeiten kaum grösser als die Beobachtungsfehler. Man sieht dagegen aus den Tabellen und aus den Tafeln, dass die verschiedenen demselben Kohlenstabe angehörenden Reihen von einander nicht unerheblich abweichen können. Nachdem man eine Beobachtungsreihe z. B. bei wachsender Temperatur ausgeführt und den Kohlenstab wieder hatte erkalten lassen, nahm dessen Widerstand fast nie seinen ursprünglichen Wert zurück,

sondern war entweder grösser oder kleiner als dieser Wert. Als Ursachen der Abweichungen kann man vermuthen entweder eine nicht völlig befriedigende Verbindung zwischen dem Kohlenstab und den kupfernen Zuleitungsdrähten oder auch eine bleibende Einwirkung der Temperaturveränderung auf den Widerstand des Stabes. Derartige Einwirkungen sind ja bekannt bei gepressten pulverförmigen Körpern und erreichen bei diesen noch wesentlich grössere Werte als hier — ein Unterschied von mehr als 10 % zwischen dem ursprünglichen und dem neuen Werte des Widerstandes ist bei loseren Körpern sehr gewöhnlich, auch abgesehen von Kohärerwirkungen auf den Widerstand. Tatsächlich ist ja auch die künstliche Kohle mit einem gepressten pulverförmigen Körper am besten vergleichbar.

Die Abweichungen der einzelnen Messungsreihen von einander ist etwas verschieden bei den verschiedenen Kohlenstäben. Bei den Stäben N:ris 1, 2, 4 und 6 sind dieselben ziemlich unbedeutend, bei den Stäben N:ris 3, 5 und 7 dagegen besonders hervortretend. Die erste Messungsreihe ergibt öfters überhaupt entweder kleinere, oder durchgehend grössere Widerstände als die späteren Reihen; auch treten unregelmässigere Werte in derselben hervor. Die erste Reihe wurde überhaupt fortgelassen, ausser bei den Stäben N:ris 7 und 8, wo sie mehr als Probe angeführt ist. Bei N:o 7 geben die Reihen I und II überhaupt kleinere Widerstände, bei N:o 8 gibt die Reihe I zu grosse Widerstände. Es scheint überhaupt ein Kohlenstab erst durch eine vorhergehende Erwärmung stabiler in elektrischer Beziehung zu werden.

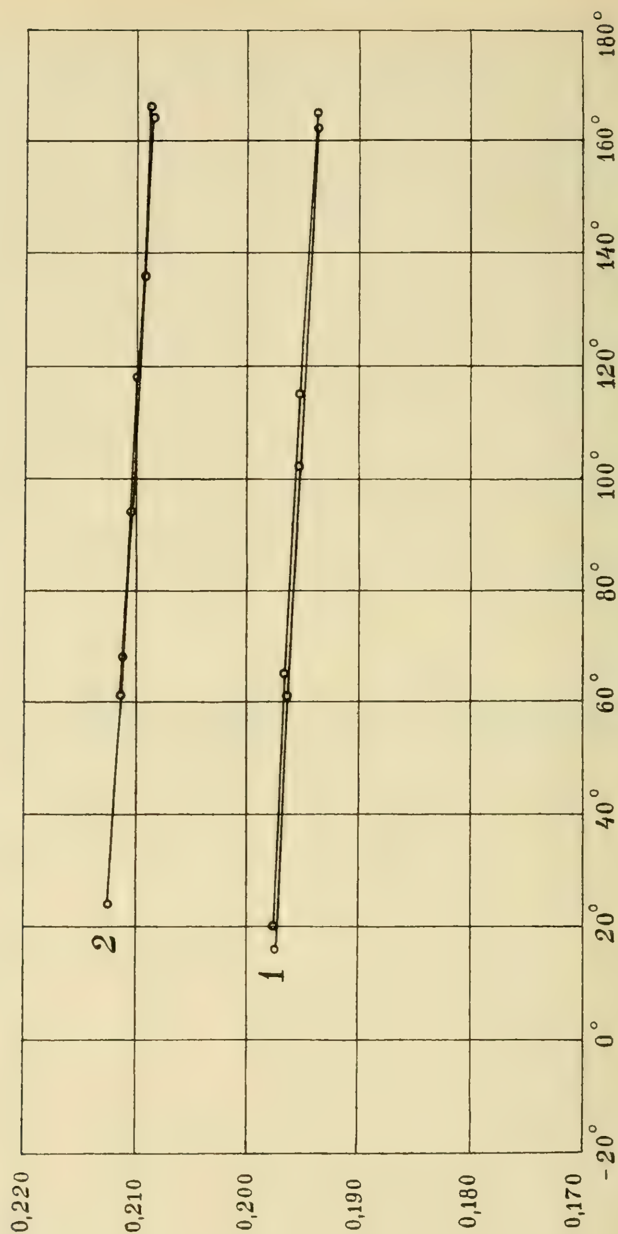
Bei den Kohlenstäben N:ris 1, 2, 3 und 4, welche alle von ziemlich gleicher Beschaffenheit waren, ist der Widerstandskoeffizient $\frac{\Delta w}{\Delta t}$ ziemlich unabhängig von der Temperatur, und sind die Resultate somit durch eine lineare Gleichung gut darstellbar, bei den Kohlenstäben N:ris 6, 7 und 8 scheint dieser Koeffizient mit wachsender Temperatur schwach abzunehmen, was auf ein jedenfalls sehr ferne, d. h. bei hohen Temperaturen, liegendes Minimum des Widerstandes deuten würde. Die Kohlenstäbe 1, 2, 3 und 4 zeigen ausserdem, dass

der lineare Widerstandskoeffizient um so grösser ist, je grösser der spezifische Leitungswiderstand der Kohle ist. Diese Regel hat jedoch keine allgemeine Gültigkeit, denn bei den Stäben 5, 6 und 7 ist der spezifische Leitungswiderstand kleiner wie bei den früheren, der Widerstandskoeffizient jedoch bedeutend grösser. Dem äusseren Anschein nach waren auch diese drei Kohlenstäbe den früheren vier Stäben ziemlich ungleich.

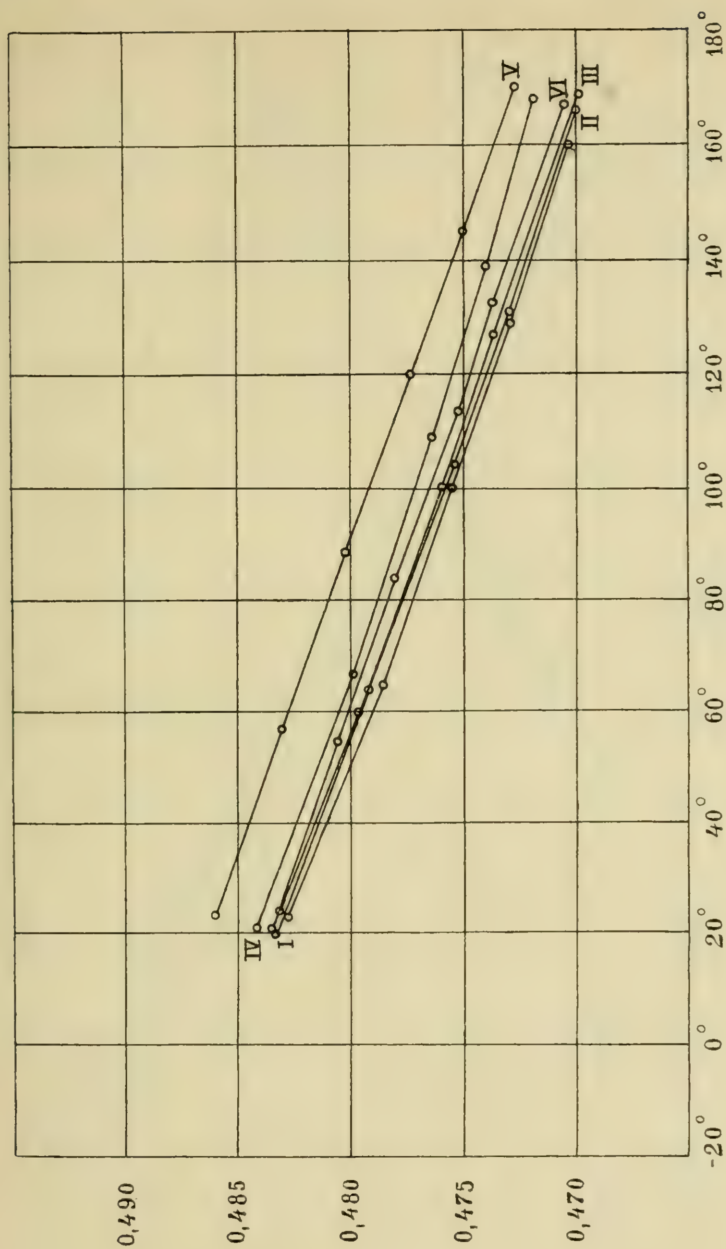
In diesem Zusammenhange verdient folgende Erscheinung erwähnt zu werden. Wenn der Kohlenstab in dem inneren Luftraume des Doppelkastens erwärmt wurde, schien der Widerstand des Stabes bei wachsender Temperatur anfangs etwas zuzunehmen. Ich versuchte auch diese Erscheinung bei dem Stabe N:o 4 quantitativ zu verfolgen. Zuerst wurde der Widerstand des in dem Wärmekasten eingeschlossenen Stabes bei Zimmertemperatur (+20°) gemessen. Als die Lampen dann angezündet wurden und die Kohle sich allmählig zu erwärmen anfing, begann das Galvanometer sich in solcher Richtung zu bewegen, welche eine Vergrösserung des Widerstandes anzeigte. Der Galvanometerausschlag erreichte in dieser Richtung ein Maximum, als die Temperatur zu 23° gestiegen war, und zwar entsprach dieser Abweichung von etwa 2 cm eine Widerstandsvermehrung von ungefähr 0,0002 Ohm. Als die Temperatur im Kasten 25° erreicht hatte, war der Widerstand des Stabes wieder derselbe wie vor der Erwärmung; nachher nahm der Widerstand mit wachsender Temperatur ab. Nach kurzer Zeit wurden die Lampen gelöscht und der Widerstand gemessen, als er ein Minimum war, und zwar bei der Temperatur 62°. Indem man dann wieder zu erwärmen begann, nahm der Widerstand zunächst schwach zu, später ab und zeigte bei 66° demselben Wert wie bei 62°. Dieselbe Erscheinung zeigte sich jedesmal im Anfang des Erwärmens. Sie war bei den dickeren Stäben deutlicher ausgesprochen wie bei den dünneren. Dass sie nicht von einer thermoelektrischen Wirkung herrühren konnte, sah man, als man die Enden des Kohlenstabes mit dem Galvanometer verband und danach den Stab erwärmte. Es ergaben sich ganz kleine Ausschläge, deren

Richtung davon abhing, welches Ende des Kohlenstabes sich mehr erwärmte. Nimmt man an, dass die Leitung der Kohle zu einem bemerkbaren Teile an der Oberfläche stattfindet, so versteht man, dass dieselbe durch eine ganz kleine Temperaturvergrösserung beeinflusst werden muss, und zwar in dem Sinne, dass der Widerstand wächst. Geht aber gleichzeitig eine Dissoziation der Elektronen in der ganzen Masse des Kohlenstabes vor sich, wozu ein mehr bedeutender Wärmeverbrauch nöthig ist und welche eine Verminderung des Widerstandes zur Folge hat, so versteht man, dass eine kleine anfängliche Temperaturerhöhung, welche übrigens von aussen in den Stab eindringt, eine Vermehrung und nicht eine Verminderung des Widerstandes bewirken kann. Ist diese Erklärung richtig, so bestärkt sie auch die Formel von K o e n i g s b e r g e r in der Beziehung, dass sie zwei Factoren enthalten muss, welche den Leitungswiderstand in entgegengesetztem Sinne verändern.

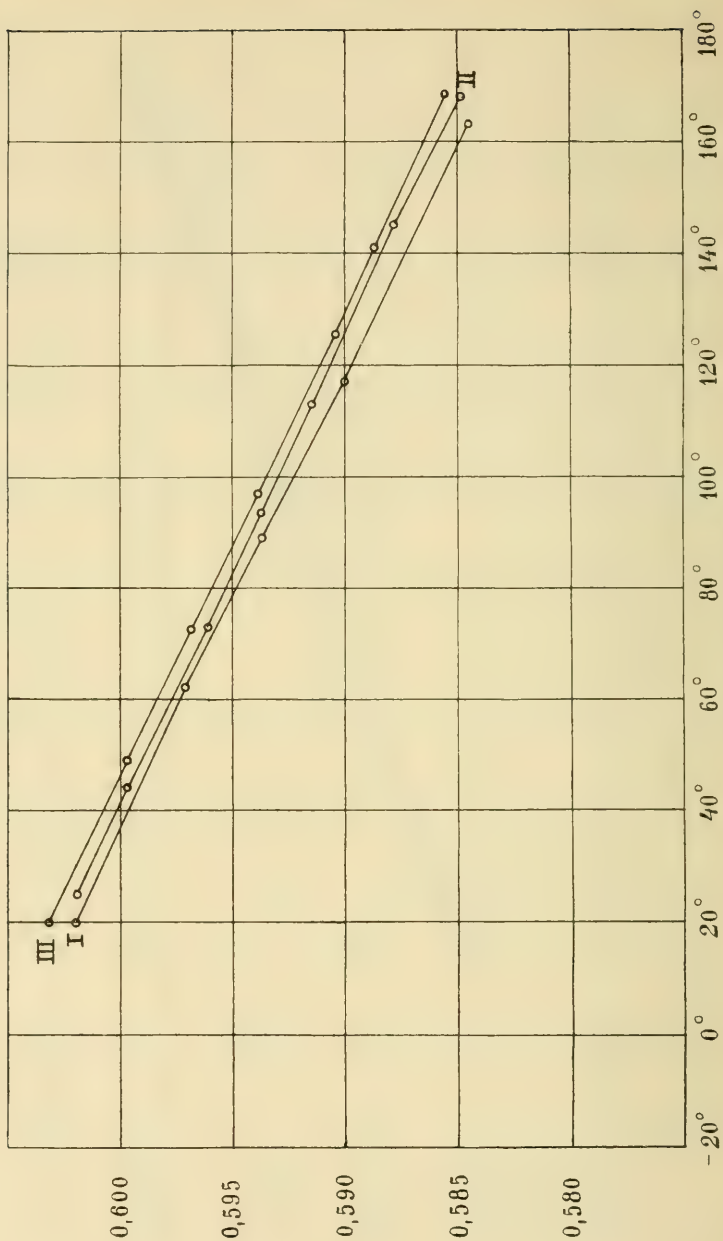
Die obige Arbeit ist im Herbst 1914 in dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.



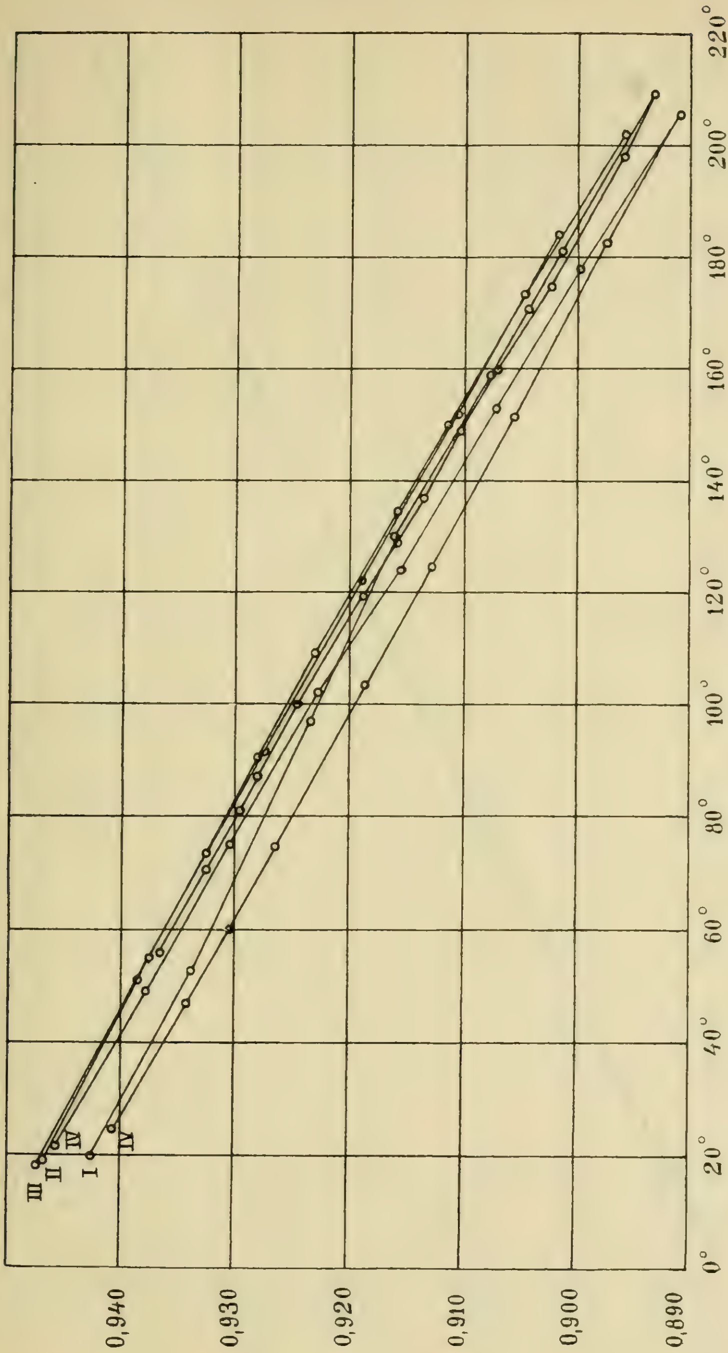
Tafel I. Kohlenstäbe 1 und 2.



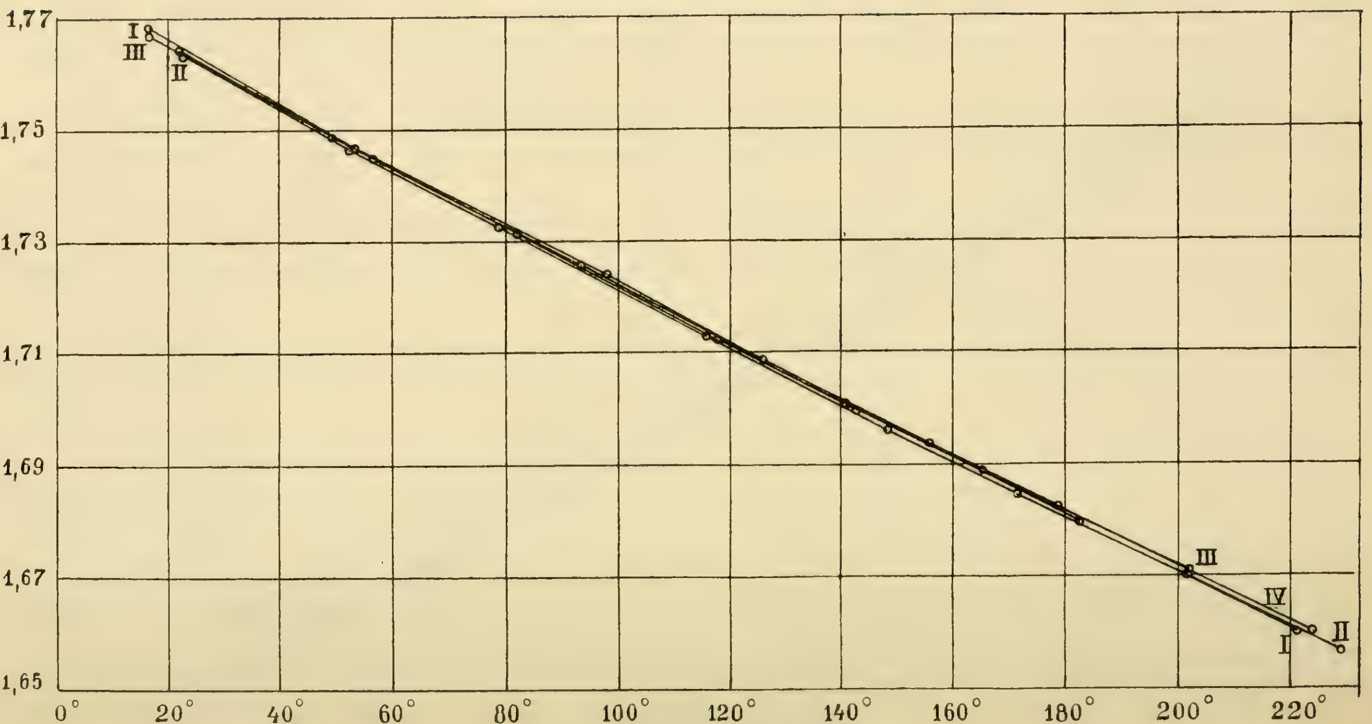
Tafel II. Kohlenstab 3.



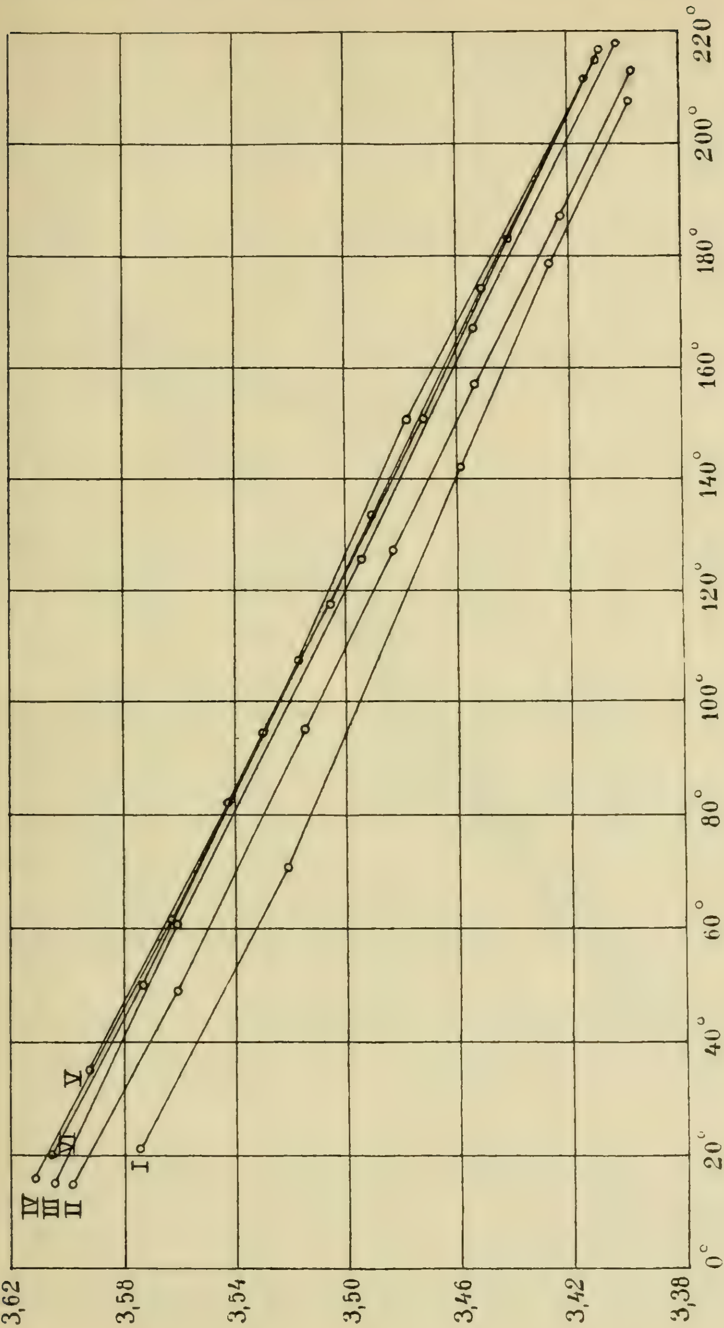
Tafel III. Kohlenstab 4.



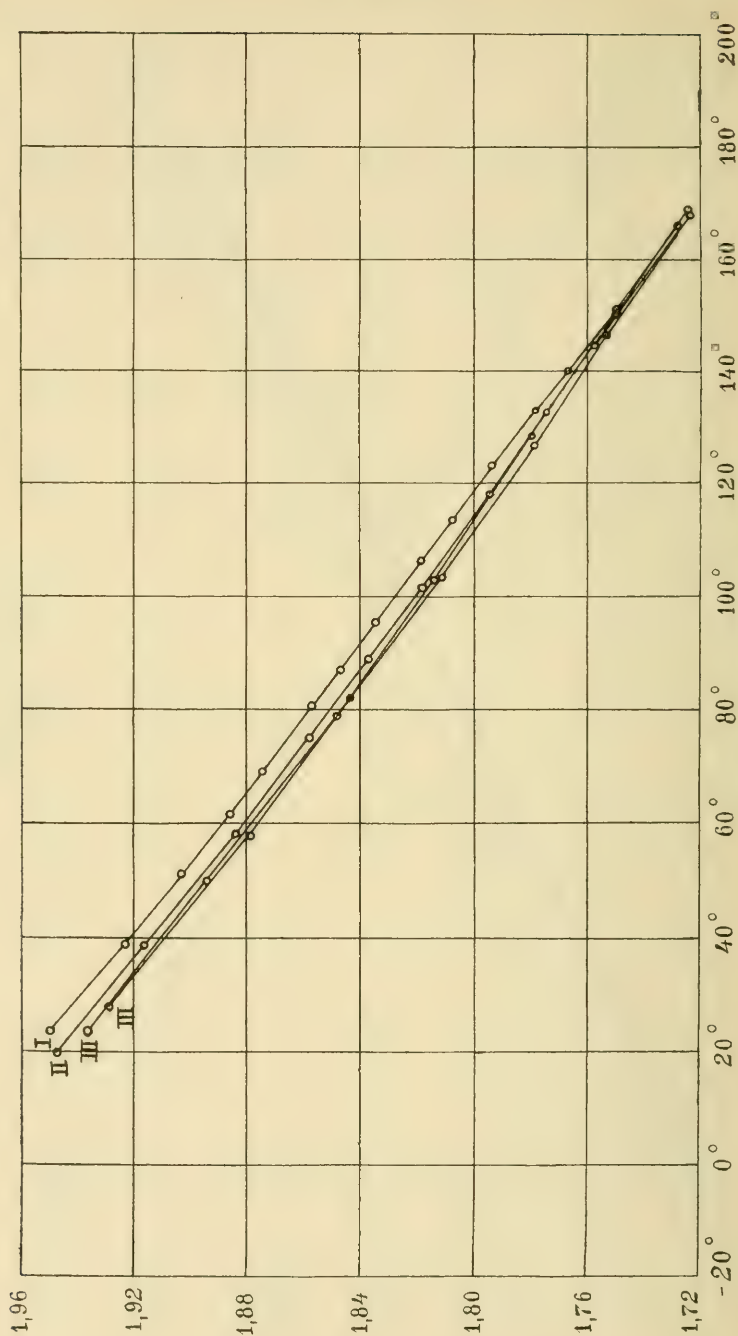
Tafel IV. Kohlenstab 5.



Tafel V. Kohlenstab 6.



Tafel VI. Kohlenstab 7.



Tafel VII. Kohlenstab 8.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 17.

Bestimmung der Verdünnungswärme für $NaNO_3$-Lösungen

von

ARMAS STÅHLBERG.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 26.)

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist.)

1. Bei den Versuchen wurde nach der Methode von Thomsen die Wärmetönung gemessen, welche eintritt, wenn $NaNO_3$-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen mit Wasser verdünnt werden. Es wurden 19 verschiedene Konzentrationen untersucht und bei Zimmertemperatur durch bestimmte Mengen Wasser verdünnt. Aus den Resultaten ist eine Interpolationsgleichung abgeleitet worden, welche erlaubt die Verdünnungswärme zu berechnen beim Übergang von einem beliebigen Konzentrationsgrade zu einer bestimmten Endkonzentration. Zuletzt sind Vergleiche ausgeführt mit den Bestimmungen von anderen Autoren, wie Thomsen, Winkelmann, Scholz und Rümelin.

2. Die Versuche wurden ausgeführt mit einem Kalorimeter nach Thomsen (Fig. 1), das von der Firma Fritz Koehler in Leipzig geliefert war. Zu diesem Apparat gehört ein inwendig vergoldetes Gefäss aus Silber, von 550 cm³ Inhalt, welches von zwei Schutzgefässen aus poliertem Blech

umgeben ist. Jedes Gefäss steht in dem umgebenden grösseren Gefässe mittelst drei Ebonitfüssen; alle drei Gefässe sind durch einen gemeinsamen Ebonitdeckel geschlossen. Das grösste Gefäss steht auf Ebonitfüssen in einem noch grösseren Gefässe, welches doppelte Wände hat, dessen Innenwand blankpoliert und Aussenwand mit Filz umkleidet ist. Zwischen beiden Wänden befindet sich Wasser, dessen Temperatur möglichst gleich derjenigen Temperatur gemacht wird, bei welcher die Verdünnung erfolgt. Am grössten Gefäss ist ein Stativ befestigt, das ein Glasgefäss trägt, welches von einem mit Filz umkleideten metallenen Gefässe umgeben ist. Dieses gläserne Kalorimetergefäss ist mit einem Ebonitdeckel versehen; der Inhalt des Gefässes kann durch ein mit einem Ventil versehenes Rohr in das untere, zuerst genannte Kalorimetergefäss geleert werden. Zu jedem der beiden Kalorimetergefässe gehört ein Rührer aus Messing.

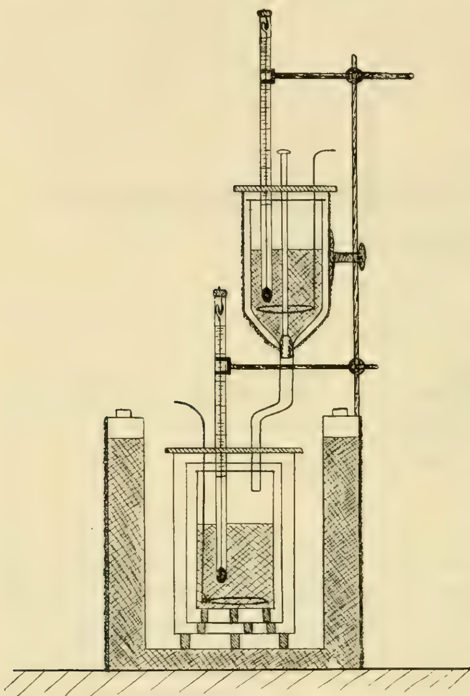


Fig. 1.

3. Die zu verdünnende Lösung wurde in das untere Gefäss gegossen, während in das obere Gefäss Wasser gebracht wurde. Die Lösungen wurden so bereitet, dass man zuerst ein konzentrierte Lösung darstellte, deren Konzentration zwei Mal durch Verdunstung bestimmt wurde. Es wurde dabei gefunden:

I. Auf 8,665 g Lösung nach Verdunstung 3,140 g Salz. Die Lösung hielt somit 36,24 %.

II. Auf 9,449 g Lösung 3,441 g Salz. Die Lösung hielt 36,23 %.

Aus dieser Lösung wurden alle angewandten Lösungen durch Verdünnung zubereitet mit Ausnahme von zwei stärkeren Lösungen, die direkt hergestellt wurden.

Das Gewicht des Wassers im oberen Kalorimetergefäss wurde nur annähernd ermittelt, denn an den Wänden des Gefässes blieb bald mehr, bald weniger Wasser haften. Um zu wissen, wie viel Wasser aus dem oberen Gefäss in das untere Gefäss gelaufen war, wurde das untere Kalorimetergefäss nach der Verdünnung auf's neu gewogen, wobei ausserdem in Betracht gezogen wurde, dass etwas von der Lösung an dem Thermometer haftet und dass das Wasser während des Versuches verdunstet. Die Wägungen geschahen mit einer Apothekenwaage, deren Genauigkeit 0,01 g war. Als Molekulargewicht des $NaNO_3$ wurde bei den Berechnungen die Zahl 85 benutzt.

4. Die Temperaturen der Lösung und des Wassers wurden mit zwei Beckmann-Thermometern gemessen. Das eine B_1 war in einem 7 Grad langen Intervall in Hundertstel Grade, das andere B_2 in einem 12 Grad langen Intervall in Fünfzigstel Grade eingeteilt. Die Thermometer konnten mit einem Vergrösserungsglas auf 0,001 Grad genau abgelesen werden. Sie wurden so eingerichtet, dass 18° der Mitte der Skala entsprach. Die beiden Thermometer wurden bei verschiedenen Temperaturen mit einander verglichen; die folgende Tabelle zeigt, dass ihre Differenz nicht konstant blieb.

B_1	B_2	$B_2—B_1$	B_1	B_2	$B_2—B_1$
0,848	2,980	2,132	1,624	3,762	2,138
0,938	3,072	2,134	1,722	3,862	2,140
1,028	3,162	2,134	1,862	4,000	2,138
1,113	3,244	2,131	1,909	4,040	2,131
1,370	3,504	2,134	2,048	4,180	2,132
1,460	3,596	2,136	2,263	4,396	2,133
1,570	3,710	2,140	2,366	4,500	2,134

B_1	B_2	$B_2—B_1$	B_1	B_2	$B_2—B_1$
2,525	4,656	2,131	4,537	6,648	2,111
2,690	4,820	2,130	4,617	6,730	2,113
2,772	4,900	2,128	4,750	6,862	2,112
2,897	5,020	2,123	4,854	6,967	2,113
3,034	5,160	2,126	4,975	7,090	2,115
3,195	5,320	2,125	5,133	7,250	2,117
3,310	5,432	2,122	5,238	7,356	2,118
3,420	5,540	2,120	5,320	7,442	2,122
3,582	5,700	2,118	5,488	7,612	2,124
3,750	5,864	2,114	5,668	7,794	2,126
3,855	5,965	2,110	5,795	7,924	2,129
3,920	6,030	2,110	5,903	8,134	2,131
4,040	6,150	2,110	6,225	8,356	2,131
4,122	6,230	2,108	6,420	8,556	2,136
4,370	6,480	2,110			

Durch Vergleich von B_1 mit einem Normalthermometer ergab sich, dass 3,35° an B_1 der Temperatur 18° C entsprach.

5. Um für den Wärmeaustausch mit der Umgebung bei den Versuchen korrigieren zu können, wurden die Thermometer eine Zeitlang vor und nach der Mischung beobachtet, und zwar lies man während vier Minuten vor der Mischung jede halbe Minute die Temperatur der Lösung im unteren und des Wassers im oberen Kalorimeter ab; nach der Mischung wurde die Temperatur der Lösung während vier Minuten jede Minute abgelesen. Die wahrscheinlichsten Temperaturen im Mischungsaugenblick wurden hieraus nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgerechnet. Die Ablesungsmethode ersieht man aus folgendem Beispiel; es bezeichnet t_a die Temperatur der Lösung, t_b die Temperatur des Wassers vor der Mischung, t_c die Temperatur der Lösung nach der Mischung.

	B_1			B_2	
	t_{a_4}	2,632			
				t_{b_7}	7,208
	t_{a_3}	2,649			
				t_{b_5}	7,190
	t_{a_2}	2,658			
				t_{b_3}	7,180 } 1 Min.
	t_{a_1}	2,672 } 1 Min.			
				t_{b_1}	7,163 } 1 Min. } $^1/_2$ Min.
	t_{a_0}	2,686 } 1 Min.			
Mischung					
	t_{c_1}	2,830 } 1 Min.			
	t_{c_2}	2,841 } 1 Min.			
	t_{c_3}	2,848			
	t_{c_4}	2,853			

$$\begin{cases} t_a = 0{,}6\, t_{a_0} + 0{,}4\, t_{a_1} + 0{,}2\, t_{a_2} - 0{,}2\, t_{a_4}, \\ t_b = 0{,}85\, t_{b_1} + 0{,}45\, t_{b_3} + 0{,}05\, t_{b_5} - 0{,}35\, t_{b_7}, \\ t_c = \frac{11}{6}\, t_{c_2} + \frac{2}{6}\, t_{c_3} - \frac{7}{6}\, t_{c_4}. \end{cases}$$

Es wurde t_{c_1} weggelassen, weil diese Temperatur Unregelmässigkeiten aufwies, die davon herrührten, dass alle Teile des Kalorimeters dann noch nicht dieselbe Temperatur angenommen hatten. Aus den obigen Werten erhält man

$$t_a = 2{,}686,$$
$$t_b = 7{,}156,$$
$$t_c = 2{,}829,$$

und nachdem man t_b auf das Thermometer B_1 bezogen hat:

$t_a = 2{,}686$ = der Temperatur der zu verdünnenden Lösung,
$t_b = 5{,}040$ = » » des Wassers,
$t_c = 2{,}829$ = » » der verdünnten Lösung.

6. Der Wasserwert p des Kalorimeters ist experimentell durch Mischung von Wasser von verschiedenen Temperaturen bestimmt worden, und zwar durch sechs verschiedene Versuche. Dabei erhält man zugleich eine Anweisung, wie gross die zu erwartende Genauigkeit ist. Es sei a die Wassermenge im unteren oder eigentlichen Kalorimetergefäss, b die Wassermenge im oberen Gefäss; die Temperaturen mögen wie oben bezeichnet werden. Dann erhält man, weil keine Wärmetönung stattfindet, die Gleichung

$$(t_a - t_c)(a + p) = (t_c - t_b)\, b$$

und hieraus

$$p = \frac{t_c - t_b}{t_a - t_c}\, b - a.$$

Setzt man dann in der Grösse

$$r = (t_a - t_c)(a + p) - (t_c - t_b)\, b, \tag{2}$$

welche eigentlich Null sein sollte, den Mittelwert von p ein, so erhält man den übrig bleibenden Fehler, der ein Mass der Genauigkeit darstellt. Die Beobachtungen ergaben

N:o	t_b	t_a	t_c	b in g	a in g	p in g
1	3,036	5,255	4,181	271,615	272,405	17,166
2	3,261	5,363	4,334	272,365	270,055	13,956
3	3,597	1,693	2,628	270,785	271,135	9,408
4	2,094	4,627	3,397	270,125	270,605	15,552
5	3,058	2,091	2,559	270,705	269,115	19,521
6	2,933	2,197	2,556	267,015	269,435	10,968

Der Mittelwert für p ist

$$p = 14{,}4 \pm 1{,}1 \text{ g}$$

und hiermit ergeben die einzelnen Versuche der Reihe nach laut Gl. (2).

$$r = -2{,}95;\ +0{,}48;\ -4{,}69;\ -1{,}38;\ +2{,}38,\ -1{,}25 \text{ gkal.}$$

Man kann also eine Genauigkeit von etwa 5 gkal. erwarten.

7. Es möge die Gleichung zur Berechnung der Wärmetönung hier abgeleitet werden, welche entsteht, wenn eine Lösung von a g Wasser und s Grammoleküle $= c$ g Salz ($NaNO_3$), von der Temperatur t_a, mit einer Wassermenge b g von der Temperatur t_b verdünnt wird. Bezeichnet man

die spezifische Wärme der entstandenen Lösung mit μ und denkt sich, dass b zuerst zur Temperatur t_a gebracht und nachher die ganze Lösung zur Temperatur t_c gebracht wird, so erhält man die hierzu nötige Wärmemenge

$$(3) \qquad r = (t_a - t_b) b + (t_c - t_a) \left\{ (a + b + c) \mu + p \right\}.$$

Die pro 1 Grammolekül des Salzes erzeugte Wärmemenge ist somit

$$R = \frac{r}{s} = (t_a - t_b) \frac{b}{s} + (t_c - t_a) \frac{(a + b + c) \mu + p}{s}$$

oder

$$(4) \quad R = (t_c - t_b) \frac{b}{s} + (t_c - t_a) \left\{ \frac{(a + b + c) \mu - (a + b)}{s} + \frac{p}{s} + \frac{a}{s} \right\}.$$

Es gäbe in der ursprunglichen Lösung n Moleküle Wasser auf 1 Grammolekül Salz, in der verdünnten Lösung $n+m$ Molekülen Wasser auf 1 Grammolekül Salz. Ausserdem setze man zur Abkürzung

$$(5) \qquad Q_c = \frac{(a + b + c) \mu - (a + b)}{s};$$

Q_c bezeichnet dann, um wie viel der Wasserwert von $n+m$ Molekülen Wasser vergrössert wird, wenn man ein Grammolekül Salz darin auflöst. Die Gleichung (4) erhält dann folgende Gestalt

$$(6) \qquad R = (t_c - t_b) \,.\, 18\, m + (t_c - t_a) \left\{ 18\, n + Q_c + \frac{p}{s} \right\}.$$

Ordnet man die Versuche so an, dass $t_c - t_a$ möglichst klein wird, so wirkt ein Fehler in Q_c kaum merkbar auf die Resultate ein.

Gemäss der Gl. (6) erhält man jedoch nicht die wirklich bei der Reaktion erzeugte Wärmemenge, welche ja verschieden ist, davon abhängend, wie die Reaktion ausgeführt wird;

wählt man z. B. t_b kleiner, so verläuft die Reaktion zum Teil bei einer niedrigeren Temperatur, wo die Verdünnungswärme grösser ist. Mit wie warmem Wasser man auch die Verdünnung ausführen mag, wenn man nur t_a unverändert hält, so erhält man aus der Gl. (6) für R immer denselben Wert, vorausgesetzt, dass die Werte der Temperaturen und von Q_c und p ganz genau sind. Dieser Wert von R zeigt wie gross die Verdünnungswärme bei der Temperatur t_a ist, wenn die Verdünnung vollständig isothermisch verläuft.

Dass die Sache wirklich so ist, zeigt man folgenderweise. Es werde z. B. angenommen, dass das Wasser in ganz kleinen Portionen hinzugesetzt wird; dann ändert sich die Temperatur nicht gleichmässig, sondern anfangs schneller, davon

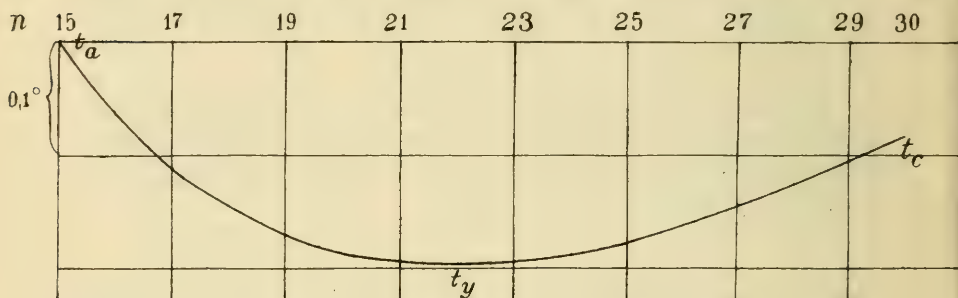


Fig. 2.

abhängend, dass die Verdünnungswärme grösser und der Wasserwert kleiner ist. Wenn t_a und t_c ungefähr gleich gross sind, so fällt die Temperatur zuerst und steigt dann zu dem Werte t_c. Die Kurve in der Figur 2 veranschaulicht angenähert den Verlauf der Temperatur, wenn $n = m = 15$ genommen wird; das ganze Intervall ist in 15 gleich grosse Teile eingeteilt. Die Differentialverdünnungswärmen sind nach der Gleichung von Rümelin

$$\frac{\partial Q_x}{\partial x} = \frac{140}{1{,}0588^x} \tag{7}$$

berechnet, worin x angibt, wie viele Moleküle Wasser auf ein

Molekül $NaNO_3$ kommt. Die spezifischen Wärmen wurden nach M a t h i a s Interpolationsformel

$$c = \frac{a + x}{b + x} \tag{8}$$

berechnet; a und b bezeichnen darin Konstanten.

Wenn Q_c konstant wäre, so würde R genau die im Kalorimeter erzeugte Wärme angeben. Weil aber Q_c grösser in dem Intervalle t_a—t_y als in dem Intervalle t_y—t_c ist, so ist jene Wärme numerisch grösser als $|R|$. Im B u n s e n'schen Eiskalorimeter kann man die Verdünnung isothermisch bewirken; man kann sich die Verdünnung auch so vorsichgehend denken, dass die erzeugte Wärme erst dann ins Kalorimeter geleitet wird, als die Lösung und das Wasser vollständig gemischt sind; die Wärme ist alsdann gleich R. Weil der Anfangs- und der Endzustand in beiden Fällen gleich sind, so müssen die ins Kalorimeter geleiteten Wärmemengen in beiden Fällen gleich gross sein. Man ersieht hieraus, dass R immer die integrale Verdünnungswärme bei der Temperatur t_a darstellt.

8. Die Verdünnungswärme ist bekanntlich nicht dieselbe bei allen Temperaturen, sondern numerisch grösser bei niedrigeren Temperaturen. T h o m s e n leitete in folgender Weise eine Gleichung ab, welche den Einfluss der Temperatur auf die Verdünnungswärme angibt. (Thermochemische Untersuchungen I, p. 66). Es seien q_a der Wasserwert der ursprünglichen Lösung, q_b des Wassers und q_c der verdünnten Lösung. Die Verdünnungswärme bei der Temperatur t_1 werde mit R_1, bei der Temperatur t_2 mit R_2 bezeichnet. Man kann sich jetzt zwei verschiedene Wege vom Anfangszustand t_1 zum Endzustand t_2 denken, und zwar entweder so, dass die Verdünnung bei der Temperatur t_1 bewirkt wird und die entstandene Lösung dann zur Temperatur t_2 gebracht wird, oder auch so, dass die ursprüngliche Lösung und das Wasser zuerst zur Temperatur t_2 gebracht werden und die Verdünnung danach bei dieser Temperatur erfolgt. In beiden Fällen sind die erforderlichen Wärmemengen gleich, also

$$R_1 - \int_{t_1}^{t_2} q_c\,dt = R_2 - \int_{t_1}^{t_2} q_a\,dt - \int_{t_1}^{t_2} q_b\,dt,$$

(9) $$R_2 = R_1 - \int_{t_1}^{t_2} (q_c - q_a - q_b)\,dt.$$

Wenn man annimmt, dass q_c, q_a, q_b konstant sind, so erhält man

$$R_2 = R_1 - (q_c - q_a - q_b)(t_2 - t_1)$$

oder

(10) $$R_2 = R_1 - \left(Q_c^{(n+m)} - Q_c^{(n)}\right)(t_2 - t_1).$$

Die Grössen Q_c wurden gemäss den Thomsen'schen Werten mit Anwendung von A. Bakowski's Gleichung bestimmt (Zeitschrift für physikalische Chemie LXV, 1909, p. 727).

9. In den folgenden Tabellen haben die Buchstaben folgende Bedeutungen:

In der ursprunglichen Lösung sind s_1 Grammoleküle $NaNO_3$ auf 15 Grammoleküle Wasser,

In der verdünnten Lösung sind s_2 Grammoleküle $NaNO_3$ auf 15 Grammoleküle Wasser.

Q_{c_1} bezieht sich auf den Zustand vor, Q_{c_2} auf den Zustand nach der Verdünnung,

r ist die im Kalorimeter erzeugte Wärmemenge,

$R = \frac{r}{s}$. Wenn diese Grösse auf die Temperatur 18° C reduziert wird und man diejenige Korrektion in Betracht zieht, welche daraus entspringt, dass b nicht genau m Grammoleküle Wasser ist, so erhält man als Endergebnis die Verdünnungswärme

$$\left[Q_x^{18^0}\right]_{x_1=n}^{x_2=n+m}.$$

Meistens wurde jede solche Verdünnungswärme durch drei verschiedene Versuche ermittelt. Ein Beispiel einer solchen Bestimmung möge hier vollständig wiedergegeben werden.

$s_1 = 1{,}8$ $\quad s_2 = 0{,}9$ $\quad n = 8\frac{1}{3}$ $\quad n + m = 16\frac{2}{3}$

$Q_{c_1} = 27{,}6$ $\quad Q_{c_2} = 17{,}02$

$a = 135$ g $\quad c = 76{,}5$ g $\quad s = 0{,}9$ G.mol.

1) $b = 134{,}385$

$t_a = 3{,}900$ $t_c - t_a = -0{,}216$ $r = -520{,}17$

$t_b = 7{,}290$ $t_c - t_b = -3{,}606$ $R = -577{,}97$

$t_c = 3{,}684$ $\left[Q_x^{18^0}\right]_{8\frac{1}{3}}^{16\frac{2}{3}} = -585{,}70$

2) $b = 134{,}845$

$t_a = 4{,}209$ $t_c - t_a = -0{,}142$ $r = -520{,}29$

$t_b = 7{,}752$ $t_c - t_b = -3{,}685$ $R = -578{,}10$

$t_c = 4{,}067$ $\left[Q_x^{18^0}\right]_{8\frac{1}{3}}^{16\frac{2}{3}} = -587{,}67$

3) $b = 134{,}205$

$t_a = 3{,}923$ $t_c - t_a = -0{,}179$ $r = -519{,}89$

$t_b = 7{,}402$ $t_c - t_b = -3{,}658$ $R = -577{,}65$

$t_c = 3{,}744$ $\left[Q_x^{18^0}\right]_{8\frac{1}{3}}^{16\frac{2}{3}} = -586{,}20$

Mittel: $\left[Q_x^{18^0}\right]_{8\frac{1}{3}}^{16\frac{2}{3}} = -586{,}6 \pm 0{,}4.$

10. Die folgende Tabelle I enthält die Resultate der Messungen der Verdünnungswärme bei den untersuchten neunzehn verschiedenen Konzentrationen.

Tabelle I.

$s_1 \rightarrow s_2$	$n \rightarrow n + m$	$r = [Q_x] s$ r Kal.	$\left[Q_x^{18^0}\right]$ $\frac{\text{Kal.}}{\text{Mol.}}$
2—1	7,5—15	$-575{,}9 \pm 0{,}4$	$-575{,}9 \pm 0{,}4$
1,8—0,9	$8\frac{1}{3}$—$16\frac{2}{3}$	$-527{,}9 \pm 0{,}4$	$-586{,}6 \pm 0{,}4$
1,6—0,8	9,375—18,75	$-471{,}2 \pm 0{,}5$	$-589{,}0 \pm 0{,}6$
1,4—0,7	$10\frac{5}{7}$—$21\frac{3}{7}$	$-409{,}4 \pm 1{,}5$	$-584{,}8 \pm 2{,}1$
1,2—0,6	12,5—25	$-348{,}2 \pm 0{,}6$	$-580{,}4 \pm 1{,}0$
1,0—0,5	15—30	$-274{,}2 \pm 0{,}9$	$-548{,}3 \pm 1{,}7$
0,9—0,45	$16\frac{2}{3}$—$33\frac{1}{3}$	$-473{,}6 \pm 0{,}4$	$-526{,}2 \pm 0{,}4$
0,8—0,4	18,75—37,5	$-405{,}8 \pm 1{,}4$	$-507{,}3 \pm 1{,}7$
0,7—0,35	$21\frac{3}{7}$—$42\frac{6}{7}$	$-334{,}5 \pm 1{,}2$	$-477{,}9 \pm 1{,}7$
0,6—0,3	25—50	$-265{,}7 \pm 1{,}5$	$-442{,}8 \pm 2{,}4$
0,5—0,25	30—60	$-197{,}5 \pm 0{,}8$	$-394{,}9 \pm 1{,}5$
0,45—0,30	$33\frac{1}{3}$—50	$-108{,}3 \pm 1{,}1$	$-240{,}6 \pm 1{,}4$
0,40—0,20	37,5—75	$-139{,}8 \pm 1{,}0$	$-349{,}5 \pm 2{,}4$
0,35—0,20	$42\frac{6}{7}$—75	$-92{,}6 \pm 1{,}2$	$-264{,}5 \pm 3{,}3$

$s_1 \rightarrow s_2$	$n \rightarrow n+m$	$r = [Q_x]s$ r Kal.	$\left[Q_x^{18^0}\right] \frac{\text{Kal.}}{\text{Mol.}}$
0,30—0,15	50—100	$-81{,}6 \pm 1{,}4$	$-272{,}0 \pm 4{,}6$
0,25—0,15	60—100	$-47{,}1 \pm 0{,}3$	$-188{,}3 \pm 1{,}0$
0,20—0,10	75—150	$-37{,}0 \pm 1{,}0$	$-185{,}2 \pm 5{,}0$
0,15—0,10	100—150	$-15{,}9 \pm 1{,}0$	$-105{,}9 \pm 6{,}6$
0,10—0,05	150—300	$-5{,}5 \pm 0{,}5$	$-54{,}9 \pm 5{,}1$

Die Tafeln 3 und 4 stellen die Verdünnungswärme dar, wenn die Lösung mit ebenso viel Wasser verdünnt wird wie in derselben vorhanden ist. Die Tafel 3 veranschaulicht mit s_1 als Abszisse die Grösse

(13) $$y = \left[Q_x^{18^0}\right]_{s_1}^{\frac{1}{2}s_1},$$

die Tafel 4 mit n als Abszisse die Grösse

(14) $$y = \left[Q_x^{18^0}\right]_n^{2n}$$

Man sieht aus der Tafel 3, dass der Punkt $s_1 = 0{,}1$ unrichtig ist. Derselbe wird im folgenden fortgelassen.

11. Weil

(15) $$\left[Q_x^{18^0}\right]_n^{n+m+p} = \left[Q_x^{18^0}\right]_n^{n+m} + \left[Q_x^{18^0}\right]_{n+m}^{n+m+p}$$

und

(16) $$\left[Q_x^{18^0}\right]_{s_1}^{s_3} = \left[Q_x^{18^0}\right]_{s_1}^{s_2} + \left[Q_x^{18^0}\right]_{s_2}^{s_3}$$

ist, so erhält man aus der Tabelle I durch einfache Summation die Verdünnungswärme, wenn man, von einer bestimmten Konzentration ausgehend, so weit verdünnt, dass die Endkonzentration immer dieselbe ist. Die Tabelle II enthält die Werte der Verdünnungswärme, welche der Endkonzentration $n = 150$ entsprechen.

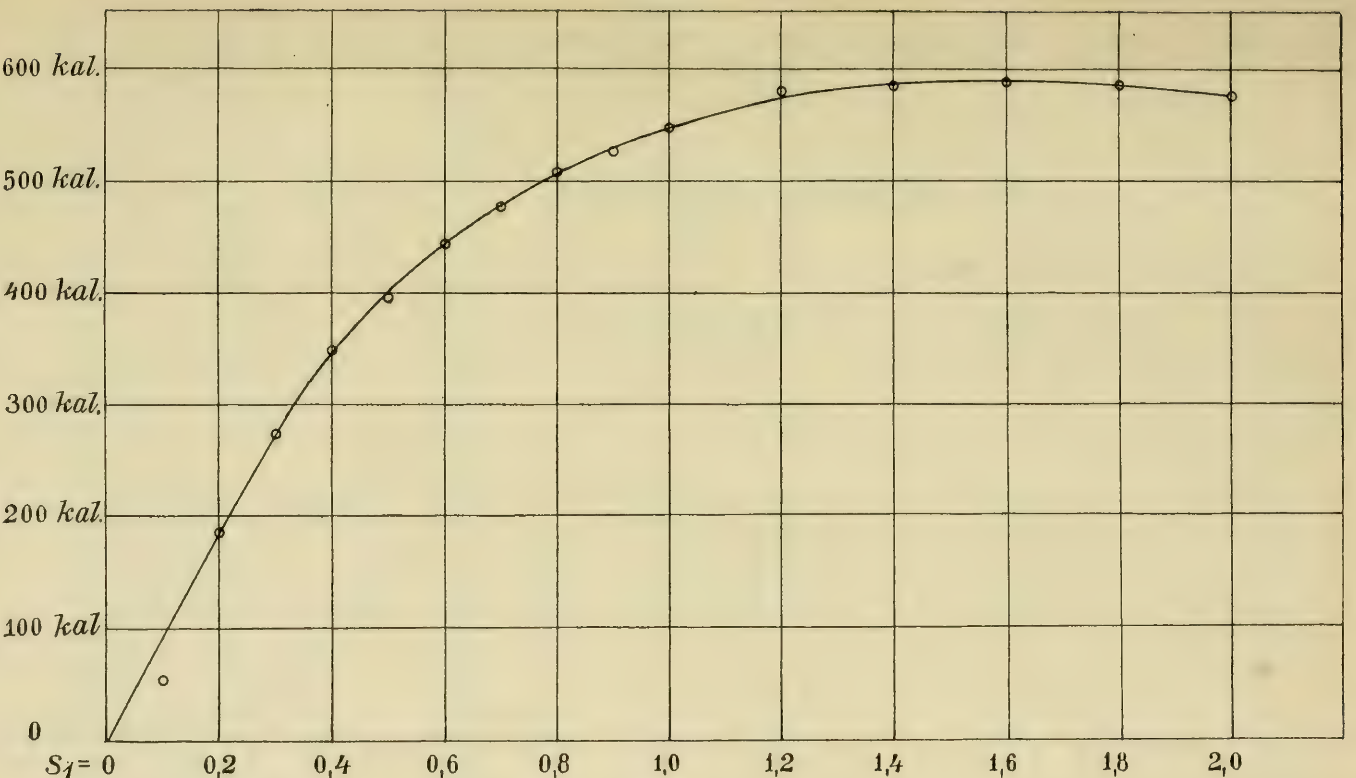

600 kal.
500 kal.
400 kal.
300 kal.
200 kal.
100 kal
0
$S_1 = 0$
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0

Fig. 3.

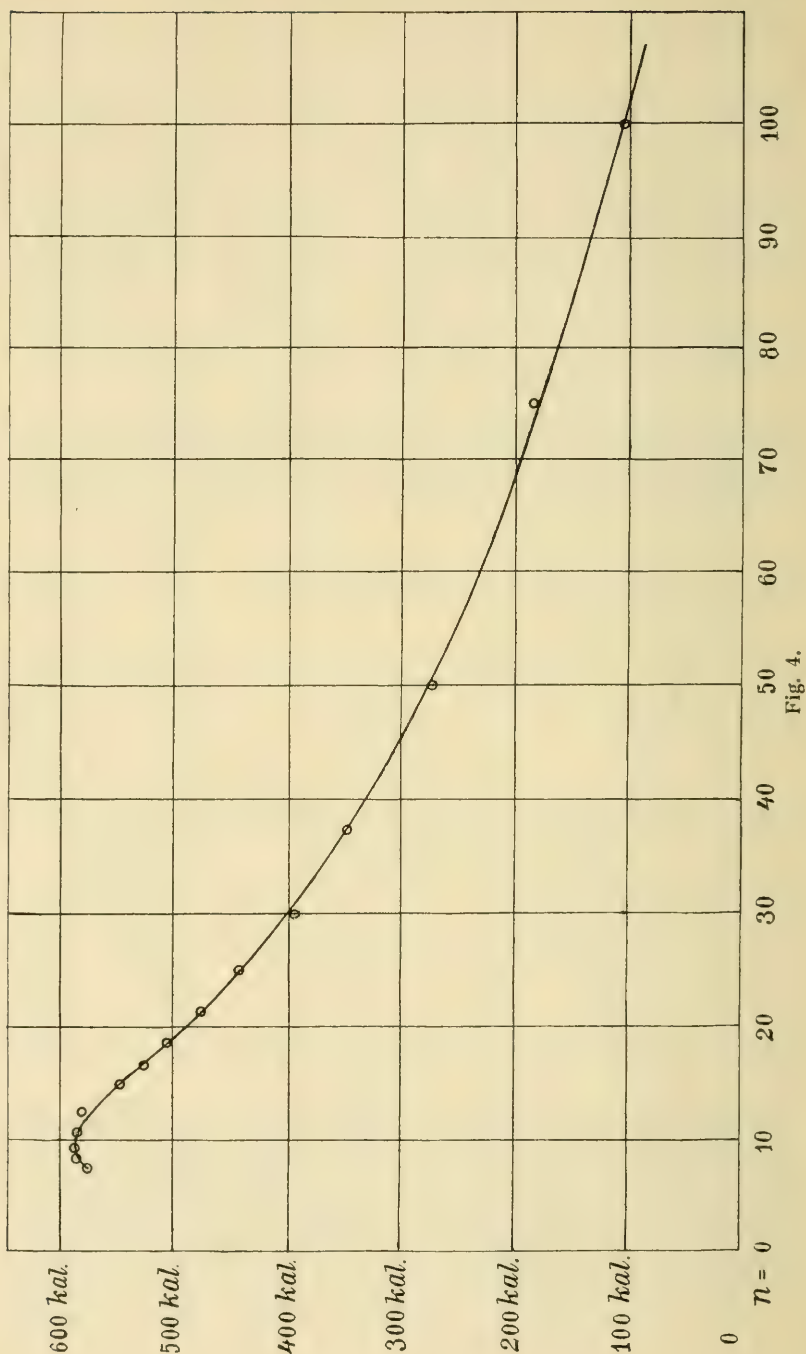

600 kal.
500 kal.
400 kal.
300 kal.
200 kal.
100 kal.
0
n = 0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Fig. 4.

Tabelle II.

s_1	n	$\left[Q_x^{18^\circ}\right]_n^{150} = \left[Q_x^{18^\circ}\right]_{s_1}^{0,1}$
2,0	7,5	1813 ± 7,1
1,8	$8\frac{1}{3}$	1731 ± 8,3
1,6	9,375	1631 ± 5,9
1,4	$10,\frac{5}{7}$	1512 ± 6,6
1,2	12,5	1401 ± 8,4
1,0	15	1237 ± 7,0
0,9	$16\frac{2}{3}$	1145 ± 8,2
0,8	18,75	1042 ± 5,8
0,7	$21\frac{3}{7}$	928 ± 6,2
0,6	25	821 ± 8,4
0,5	30	689 ± 6,8
0,45	$33\frac{1}{3}$	619 ± 8,2
0,40	37,5	535 ± 5,6
0,35	$42\frac{6}{7}$	450 ± 6,0
0,30	50	378 ± 8,0
0,25	60	294 ± 6,7
0,20	75	185 ± 5,0
0,15	100	106 ± 6,6

Es wurde versucht die Abhängigkeit zwischen $[Q_x]$ und s_1 durch eine parabolische Gleichung

$$(17) \qquad \left[Q_x\right]_{s_1}^{0,1} = A\,(10\,s_1 - 1) + B\,(10\,s_1 - 1)^2$$

darzustellen, wobei die Koeffizienten A und B nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt wurden. Diese Gleichung stellt aber nicht besonders gut die Werte $[Q_x]$ der Tabelle II dar, der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werten kann sogar 60 gkal. erreichen.

Ein besseres Resultat erhält man mit der dreigliedrigen Gleichung

(18) $$[Q_x]_{s_1}^{0,1} = A\,(10\,s_1 - 1) + B\,(10\,s_1 - 1)^2 + C\,(10\,s_1 - 1)^3.$$

Mittelst der Methode der kleinsten Quadrate wurde berechnet:

$$A = -203{,}07 \qquad B = +8{,}748 \qquad C = -0{,}1629$$

also

(19) $$[Q_x]_{s_1}^{0,1} = -203{,}07\,(10\,s_1 - 1) + 8{,}748\,(10\,s_1 - 1)^2 - 0{,}1629\,(10\,s_1 - 1)^3$$

Setzt man hier $s_1 = 0$ ein, so findet man

(20) $$[Q_x]_{150}^{\infty} = [Q_x]_{0,1}^{0} = -212 \text{ gkal.}$$

Aus (19) und (20) folgt dann

(21) $$[Q_x]_{s_1}^{0} = -2211\,s_1 + 924\,s_1^2 - 163\,s_1^3.$$

Setzt man noch hier

$$n = \frac{15}{s_1}$$

ein, so ergibt sich die Verdünnungswärme bei unendlicher Verdünnung

(22) $$[Q_x]_n^{\infty} = -\frac{33158}{n} + \frac{207825}{n^2} - \frac{549900}{n^3}.$$

Die Tabelle III liefert den Vergleich zwischen den beobachteten und den aus der Gleichung (22) berechneten Werten von $[Q_x]$.

Tabelle III.

s_1	n	$\left[Q_x\right]_n^{150}$ beob.	$\left[Q_x\right]_n^{150}$ berechn.	Differenz Kal.	Differenz Prozent
2,0	7,5	— 1813	— 1818	— 5	0,3
1,8	$8\frac{1}{3}$	— 1731	— 1724	+ 7	0,4
1,6	9,375	— 1631	— 1628	+ 3	0,2
1,4	$10\frac{5}{7}$	— 1512	— 1519	— 7	0,5
1,2	12,5	— 1401	— 1392	+ 9	0,7
1,0	15	— 1237	— 1238	— 1	0,1
0,9	$16\frac{2}{3}$	— 1145	— 1148	— 3	0,3
0,8	18,75	— 1042	— 1048	— 6	0,6
0,7	$21\frac{3}{7}$	— 928	— 938	— 10	1,1
0,6	25	— 821	— 817	+ 4	0,5
0,5	30	— 689	— 683	+ 6	0,9
0,45	$33\frac{1}{3}$	— 619	— 611	+ 9	1,5
0,40	37,5	— 535	— 535	± 0	0
0,35	$42\frac{6}{7}$	— 450	— 457	— 7	1,6
0.30	50	— 378	— 372	+ 6	1,6
0,25	60	— 294	— 285	+ 9	3,1
0.20	75	— 185	— 194	— 9	4,9
0,15	100	— 106	— 99	+ 7	6,6

Die Tafel 5 veranschaulicht die Kurve (21), d. h.

(21) $$\left[Q_x^{18^\circ}\right]_s^0 = -2211\,s + 924\,s^2 - 163\,s^3$$

und die Tafel 6 die Kurve (22), d. h.

(22) $$\left[Q_x^{18^\circ}\right]_n^\infty = -\frac{33158}{n} + \frac{207825}{n^2} - \frac{549900}{n^3}.$$

12. Die Tafel 7 stellt die Kurve für $\left[Q_x^{18^\circ}\right]_n^\infty$ im Vergleich mit den Thomsen'schen Resultaten dar, die Tafel 8 die Grösse $\left[Q_x^{0^\circ}\right]_n^{150}$ verglichen mit den von Winkelmann und Scholz erhaltenen Resultaten. Diese letzte Kurve wurde aus der Kurve für

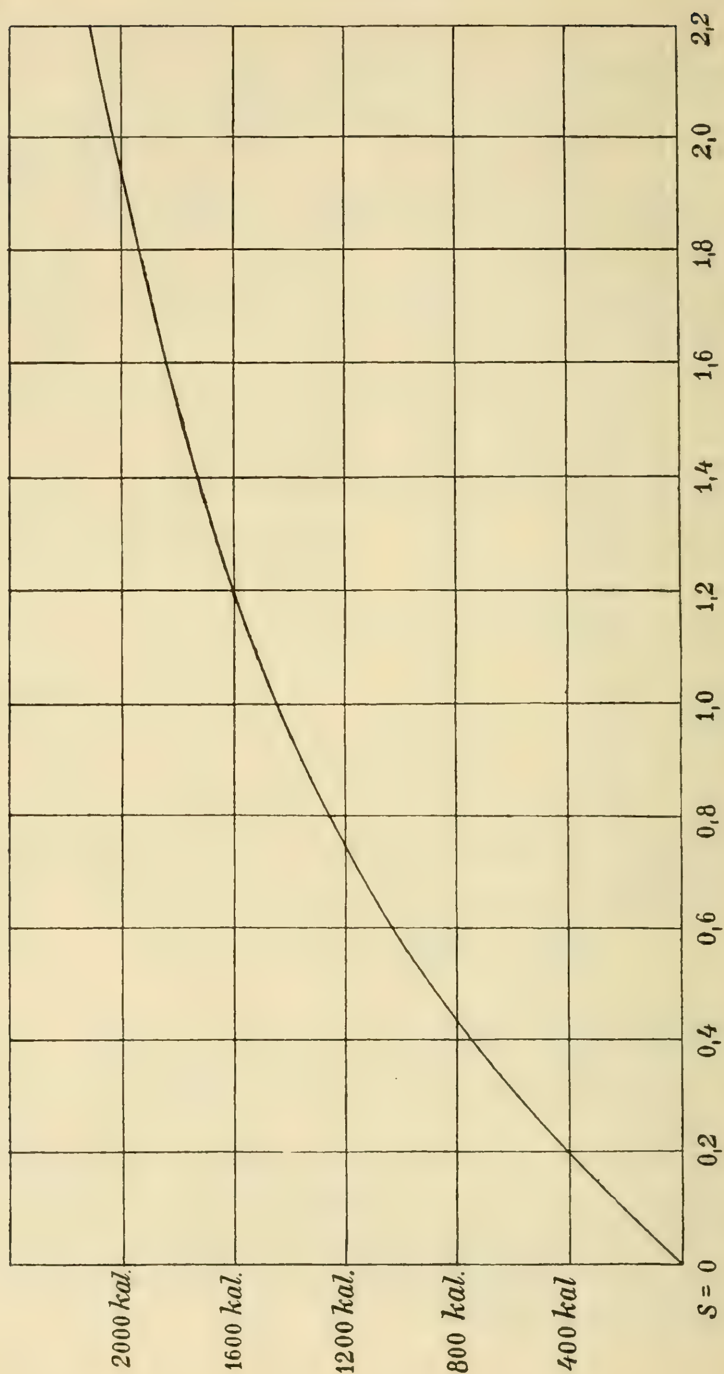

2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
S = 0
400 kal
800 kal.
1200 kal.
1600 kal.
2000 kal.

Fig. 5.

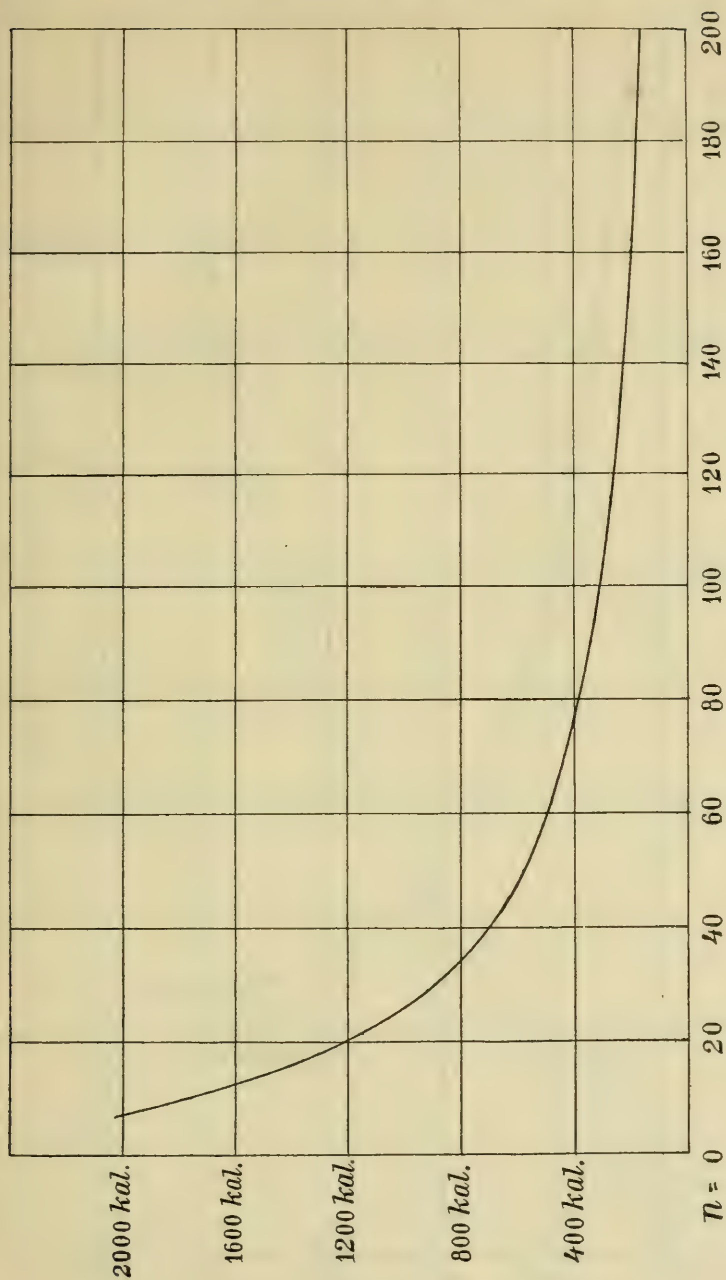

200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
n = 0
2000 kal.
1600 kal.
1200 kal.
800 kal.
400 kal.

Fig. 6.

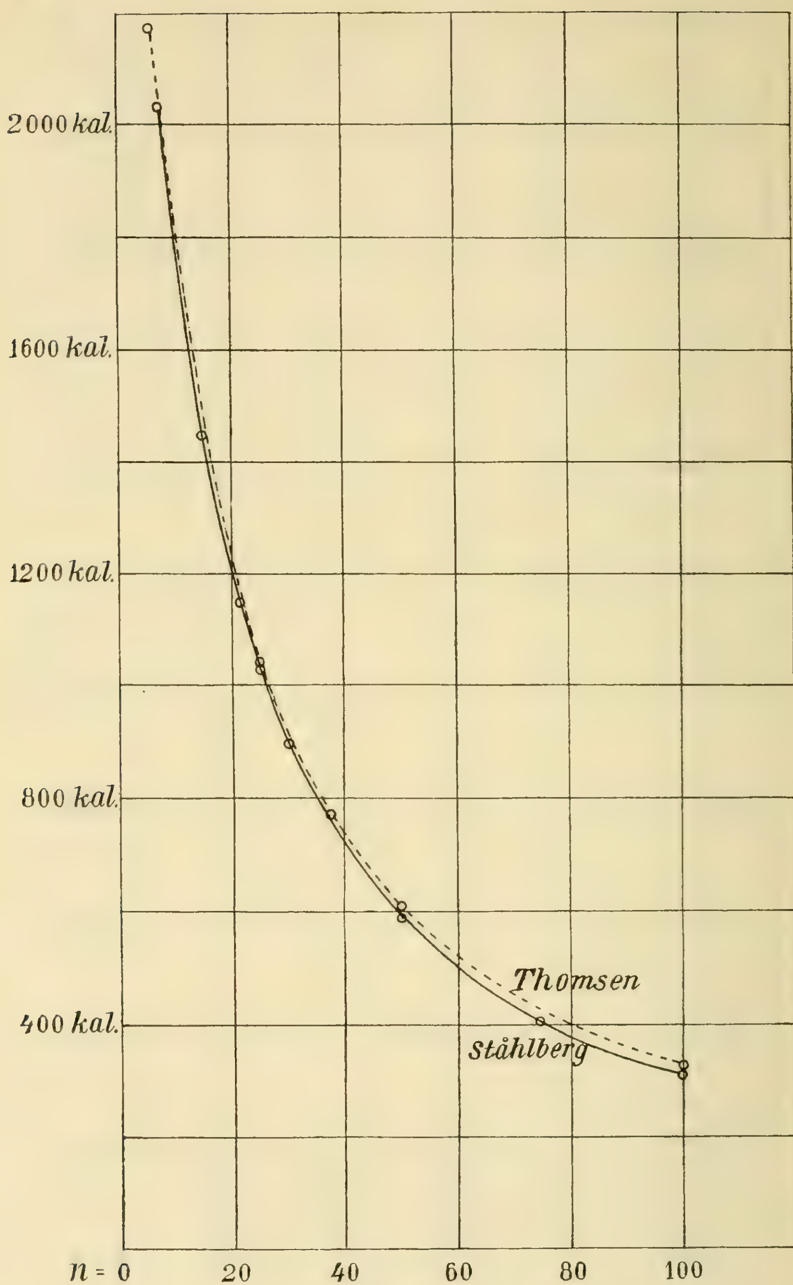

2000 kal.
1600 kal.
1200 kal.
800 kal.
400 kal.
Thomsen
Ståhlberg
n = 0
20
40
60
80
100

Fig. 7.

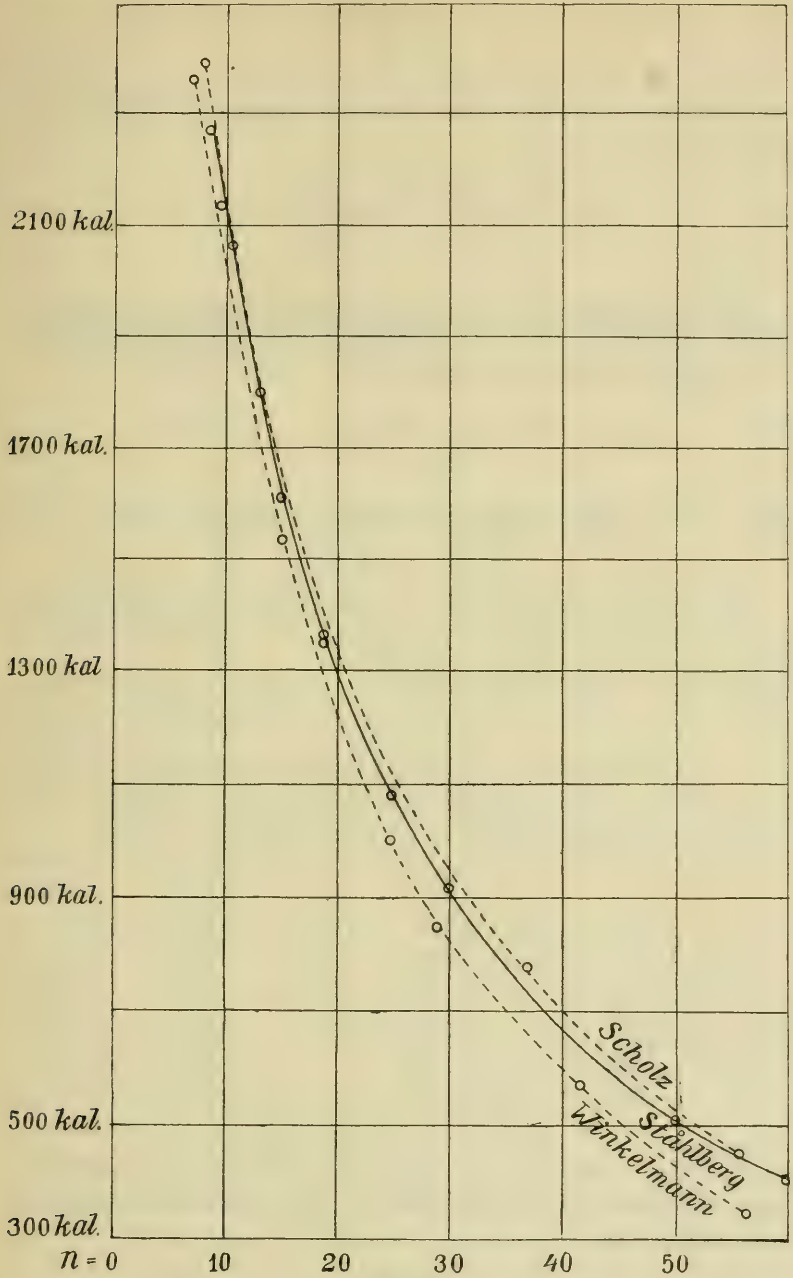

2100 kal.
1700 kal.
1300 kal
900 kal.
500 kal.
300 kal.
n = 0
10
20
30
40
50
Scholz
Ståhlberg
Winkelmann

Fig. 8.

$$[Q_x^{18^0}]_n^{150}$$

mittelst der von Winkelmann benutzten Reduktionsgleichung

$$(23) \qquad [Q_x^0]_n^{150} = [Q_x^{18^0}]_n^{150} + \left(Q_c^{150} - Q_c^n\right) 18$$

erhalten.

13. Mit Hülfe der Interpolationsgleichung kann man in folgender Weise die Differentialverdünnungswärmen berechnen.

$$(24) \qquad [Q_x]_n^\infty = \Big|_n^\infty Q_x = \int_n^\infty \frac{\partial Q_x}{\partial n} dn = -\int_\infty^n \frac{\partial Q_x}{\partial n} dn.$$

$$(25) \qquad \frac{\partial Q_x}{\partial n} = -\frac{33158}{n^2} + \frac{415650}{n^3} - \frac{1649700}{n^4}.$$

Die Tabelle IV enthält die aus dieser Gleichung berechneten Werte sowie die von Rümelin experimentell gefundenen entsprechenden Werte.

Tabelle IV.

n	Berechn. Werte	Rümelin's Werte
10	— 80,9	— 85,6
15	— 56,8	— 59,2
20	— 41,3	— 44,3
25	— 30,7	— 32,8
30	— 23,5	— 25,7
50	— 10,6	— 10,6
100	— 2,9	— 3,5

14. Die obige Arbeit wurde im Winter 1913—1914 in dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 18.

Über die innere Reibung von Lithium-, Rubidium- und Caesiumsulphatlösungen

von

Emmi Tuuha.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 27.)

(Leitung: Prof. Dr. Hj. Tallqvist).

Die Arbeit hatte zum Zweck die Messung der inneren Reibung von Wasserlösungen aus Li_2SO_4, Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 innerhalb möglichst ausgedehnter Konzentrations- und Temperaturgrenzen. Aus allen drei Salzen wurden $\frac{1}{10}$ n., $\frac{2}{10}$ n., $\frac{1}{2}$ n., $\frac{8}{10}$ n., $\frac{1}{1}$ n., $\frac{3}{2}$ n. und $\frac{2}{1}$ n. Lösungen untersucht und zwar bei den Temperaturen 10° C, 20° C, 30° C, 40° C und 50° C.

Bei den Versuchen wurden von der Firma Fritz Koehler in Leipzig bezogene verbesserte Ostwald'sche U-förmige Ausflussrohren benutzt, wie sie in der Fig. 152 in Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, dritte Aufl. 1910, abgebildet sind. Zur Verfügung standen überall fünf Röhren, welche mit den römischen Ziffern I, II, III, IV und V bezeichnet sind. Die anfangs benutzte Pipette zerbrach und musste durch eine andere ersetzt werden; dies ist durch die Buchstaben *a* und *b* angegeben, jedoch nur bei der Untersuchung der Rubidiumsulphatlösungen; bei allen Untersuchungen von Lithiumsulphatlösungen wurde die

Pipette *a*, bei allen Untersuchungen von Caesiumsulphatlösungen die Pipette *b* benutzt. Die Röhren wurden vor jedem Versuch mittelst einer Kaliumbikromat-Schwefelsäurelösung und nachher mit destilliertem Wasser gereinigt und gut ausgetrocknet. Bei den Versuchen standen die Röhren in einem Thermostaten, wo die Temperatur des Wassers durch zwei in Zehntel Grade geteilte Thermometer angegeben wurde. In dem Thermostaten befand sich ausserdem ein elektrisch getriebener Rührer; es gelang in dieser Weise die Temperatur während der Versuche sehr konstant zu halten; die Schwankungen von der gewünschten Temperatur betrugen immer weniger als 0,2°. Die Versuche wurden sonst in gewöhnlicher Weise ausgeführt; mit Hülfe eines Sekundometers, das Fünftel Sekunde anzeigte, bestimmte man die Zeit, während welcher eine bestimmte Flüssigkeitsmenge unter dem Einfluss ihrer eigenen Schwere durch das vertikale Kapillarrohr fliess, d. h. der Flüssigkeitsspiegel sich vom oberen zum unteren Strich senkte. Bei jeder Konzentration und Temperatur der Lösung wurden zehn Messungen ausgeführt, welche höchstens auf wenige Zehntel, oft nur um Hundertstel Sekunden verschiedene Ausflusszeiten ergaben; in den nachfolgenden Tabellen werden nur die Mittelwerte angeführt.

Die Salze Li_2SO_4, Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 wurden in reinem Zustande von Kahlbaum's chemischer Fabrik in Berlin bezogen; auch Li_2SO_4 wurde in wasserfreiem Zustande erhalten. Aus diesen Salzen wurde zuerst eine $\frac{1}{1}$ normale Lösung hergestellt, indem ein Grammolekül des Salzes in 1000 cm³ reines destilliertes Wasser aufgelöst wurde. Die benutzten Molekulargewichtszahlen waren die internationalen vom Jahre 1909. Aus den Normallösungen wurden dann die weniger konzentrierten Lösungen durch Verdünnung mit reinem destillierten Wasser zubereitet. Für die $\frac{3}{2}$ n. und $\frac{2}{1}$ n. Lösungen wurden die Salzmengen besonders abgewogen. Die Normalitäten der Lösungen wurde nicht durch Analyse kontrolliert; dass sie aber ziemlich gut erreicht waren, zeigte der Vergleich der experimentell bestimmten spezifischen Ge-

wichte mit den in Landolt-Börnsteins Tafeln enthaltenen Werten.

Die spezifischen Gewichte der Lösungen wurden durch Wägung in einem 100 cm^3 fassenden Pyknometer bestimmt. Das zuerst benutzte Pyknometer zerbrach und wurde durch ein anderes von derselben Grösse ersetzt, mit welchem dann die übrigen Lösungen, von $\frac{8}{10}$ n. Li_2SO_4 an, gewogen wurden. Das Gewicht des Wassers im Pyknometer I war bei 16,8° C 99,7476 g, im Pyknometer II bei 18,6° C 99,717 g. Die spezifischen Gewichte wurden nach der gewöhnlichen Gleichung

$$s = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda \tag{1}$$

berechnet, worin m das Gewicht der Lösung, w das Gewicht des Wassers, Q die Dichte des Wassers und λ die Dichte der Luft bezeichnen. Für λ wurde hier überall der Wert 0,00120 benutzt.

Die erhaltenen spezifischen Gewichte des Wassers und der Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen sind in den Tabellen I zusammengestellt.

Tabelle I a. Spezifische Gewichte.

H_2O	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C
	0,99973	0,99823	0,99567	0,99224	0,98807

Tabelle I b. Spezifische Gewichte.

Li_2SO_4	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C
$\frac{1}{10}$ n.	1,0048	1,0026	1,0002	0,9972	0,9920
$\frac{2}{10}$ n.	1,0091	1,0076	1,0051	1,0013	0,9971
$\frac{1}{2}$ n.	1,0231	1,0213	1,0186	1,0152	1,0107
$\frac{8}{10}$ n.	1,0363	1,0344	1,0316	1,0281	1,0234
$\frac{1}{1}$ n.	1,0466	1,0437	1,0407	1,0371	1,0327
$\frac{3}{2}$ n.	1,0670	1,0648	1,0617	1,0577	1,0533
$\frac{2}{1}$ n.	1,0880	1,0855	1,0827	1,0784	1,0741

Tabelle I c. Spezifische Gewichte.

Rb_2SO_4	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C
$\frac{1}{10}$ n.	1,0103	1,0086	1,0068	1,0029	0,9987
$\frac{2}{10}$ n.	1,0213	1,0196	1,0166	1,0135	1,0090
$\frac{1}{2}$ n.	1,0535	1,0512	1,0486	1,0449	1,0406
$\frac{8}{10}$ n.	1,0845	1,0822	1,0792	1,0757	1,0714
$\frac{1}{1}$ n.	1,1049	1,1020	1,0985	1,0948	1,0905
$\frac{3}{2}$ n.	1,1546	1,1516	1,1476	1,1435	1,1390
$\frac{2}{1}$ n.	1,2027	1,1987	1,1945	1,1898	1,1852

Tabelle I d. Spezifische Gewichte.

Cs_2SO_4	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C
$\frac{1}{10}$ n.	1,0143	1,0127	1,0100	1,0067	1,0028
$\frac{2}{10}$ n.	1,0291	1,0274	1,0245	1,0218	1,0198
$\frac{1}{2}$ n.	1,0730	1,0705	1,0677	1,0641	1,0604
$\frac{8}{10}$ n.	1,1243	1,1213	1,1187	1,1153	1,1120
$\frac{1}{1}$ n.	1,1446	1,1413	1,1384	1,1352	1,1315
$\frac{3}{2}$ n.	1,2095	1,2063	1,2033	1,1995	1,1946
$\frac{2}{1}$ n.	1,2767	1,2734	1,2689	1,2618	1,2593

Die Tabellen II enthalten die Mittelwerte der Bestimmungen der Ausflusszeit in Sekunden für Wasser und für die Salzlösungen bei den fünf Temperaturen 10°, 20°, 30°, 40° und 50° C.

Tabelle II a. Ausflusszeit des Wassers.

10° C		20° C		30° C		40° C		50° C	
Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit
I a	86,12	I b	67,68	II	58,23	I a	44,20	III	27,58
I b	86,55	III	49,41	III b	39,92	I b	44,27	IV b	32,37
II	94,37	IV	59,05	IV	46,12	III	32,62	V b	69,56
III	64,15			V	98,74	IV b	38,16		
						V	82,77		

Tabelle II b. Ausflusszeit der Li_2SO_4 Lösungen.

Temp.	$\frac{1}{10}$ n.		$\frac{2}{10}$ n.		$\frac{1}{2}$ n.		$\frac{8}{10}$ n.		$\frac{1}{1}$ n.		$\frac{3}{2}$ n.		$\frac{2}{1}$ n.	
	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit
10°	II	97,16	II	99,52	II	105,12	II	111,77	II	117,08	I	119,25	I	133,95
20°	III	50,71	III	51,12	III	54,14	III	57,53	III	60,27	III	67,32	III	75,96
30°	II	59,07	II	60,04	II	64,58	II	69,19	IV	57,28	IV	63,68	IV	71,25
40°	I	45,07	I	46,17	I	48,70	I	51,63	I	53,81	V	112,31	V	123,95
50°	III	28,18	III	28,84	III	30,28	III	32,10	III	33,36	III	36,89	III	40,75

Tabelle II c. Ausflusszeit der Rb_2SO_4 Lösungen.

Temp.	$\frac{1}{10}$ n.		$\frac{2}{10}$ n.		$\frac{1}{2}$ n.		$\frac{8}{10}$ n.		$\frac{1}{1}$ n.		$\frac{3}{2}$ n.		$\frac{2}{1}$ n.	
	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit
10°	III	63,33	III	62,79	III	61,50	III	60,80	III	60,10	III	59,60	III	59,81
20°	IV	57,56	IV	57,28	IV	56,63	IV	56,33	IV	56,21	IV	55,99	IV	56,03
30°	V a	98,[illegible]2	V a	98,34	V a	98,09	V a	98,39	V a	98,41	V a	98,68	V a	99,53
40°	III	32,75	III	32,56	III	32,78	I b	44,34	I b	44,40	I b	44,77	I b	45,40
50°	V b	69,79	V b	70,19	V b	70,54	V b	71,02	V b	71,43	V b	72,22	V b	73,38

Tabelle II d. Ausflusszeit der Cs_2SO_4 Lösungen.

Temp.	$\frac{1}{10}$ n.		$\frac{2}{10}$ n.		$\frac{1}{2}$ n.		$\frac{8}{10}$ n.		$\frac{1}{1}$ n.		$\frac{3}{2}$ n.		$\frac{2}{1}$ n.	
	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit	Rohr	Zeit
10°	I	85,61	I	84,89	I	82,71	I	80,14	I	78,76	I	77,32	I	74,92
20°	I	66,62	I	66,26	I	64,56	I	63,59	I	63,42	I	62,35	I	61,47
30°	III	39,55	III	39,13	III	38,73	III	38,22	III	37,84	III	37,62	III	37,14
40°	IV	38,05	IV	37,88	IV	37,41	IV	36,78	IV	36,77	IV	36,64	IV	36,45
50°	IV	32,46	IV	32,34	IV	32,13	V	67,55	V	68,14	V	68,34	V	68,55

Vergleicht man unter einander diejenigen Beobachtungen, welche mit demselben Salze und demselben Rohr ausgeführt sind, so sieht man, dass die Ausflusszeit einer bestimmten Salzlösung mit wachsender Temperatur abnimmt und zwar mehr bei niedrigeren Temperaturen.

In Bezug auf den Einfluss der Konzentration sind die Resultate weniger regelmässig. Bei den Li_2SO_4 Lösungen wächst die Ausflusszeit mit zunehmender Konzentration, bei den Rb_2SO_4 Lösungen aber nimmt die Ausflusszeit bei den Temperaturen 10°, 20°, 30° und 40° zuerst mit wachsender Konzentration ab, erreicht ein Minimum und nimmt nachher zu; bei 50° nimmt die Ausflusszeit schon im ganzen Intervall der verschiedenen Konzentrationen mit wachsender Konzentration regelmässig zu. Bei den Cs_2SO_4[1] Lösungen nimmt die Ausflusszeit ab, wenn die Konzentration wächst, aber um so weniger, je höher die Temperatur ist. Bei 50° C liegt schon ein Minimum innerhalb des betrachteten Intervalles der Konzentrationen.

Zur Berechnung der Koeffizienten η der inneren Reibung wurde die von Arrhenius, Reyher und Öholm benutzte Gleichung

$$\eta = \frac{st}{ST} \tag{2}$$

verwendet. Hierin bezeichnen s und t bez. das spezifische

Gewicht und die Ausflusszeit der untersuchten Lösung, S und T die entsprechenden Grössen für Wasser von derselben Temperatur und in demselben Rohr. Die so berechneten Reibungskoeffizienten sind in den Tabellen III zusammengestellt.

Tabelle III a. Reibungskoeffizient η der Li_2SO_4 Lösungen.

Temp.	$\frac{1}{10}$ n.		$\frac{2}{10}$ n.		$\frac{1}{2}$ n.		$\frac{8}{10}$ n.		$\frac{1}{1}$ n.		$\frac{3}{2}$ n.		$\frac{2}{1}$ n.	
	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η
10°	II	1,0348	II	1,0644	II	1,1400	II	1,2275	II	1,2989	I	1,4779	I	1,6927
20°	III	1,0308	III	1,0443	III	1,1211	III	1,2065	III	1,2754	III	1,4533	III	1,6717
30°	II	1,0187	II	1,0405	II	1,1342	II	1,2306	IV	1,2982	IV	1,4723	IV	1,6799
40°	I	1,0248	I	1,0541	I	1,1273	I	1,2103	I	1,2724	V	1,4464	V	1,6276
50°	III	1,0258	III	1,0553	III	1,1230	III	1,2055	III	1,2642	III	1,4259	III	1,6061

Tabelle III b. Reibungskoeffizient η der Rb_2SO_4 Lösungen.

Temp.	$\frac{1}{10}$ n.		$\frac{2}{10}$ n.		$\frac{1}{2}$ n.		$\frac{8}{10}$ n.		$\frac{1}{1}$ n.		$\frac{3}{2}$ n.		$\frac{2}{1}$ n.	
	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η
10°	III	0,9976	III	0,9999	III	1,0103	III	1,0281	III	1,0354	III	1,0730	III	1,1216
20°	IV	0,9849	IV	0,9908	IV	1,0099	IV	1,0342	IV	1,0509	IV	1,0939	IV	1,1394
30°	V	1,0089	V	1,0169	V	1,0462	V	1,0800	V	1,0996	V	1,1519	V	1,2093
40°	III	1,0148	III	1,0195	III	1,0582	I	1,0858	I	1,1066	I	1,1654	I	1,2297
50°	V	1,0141	V	1,0304	V	1,0680	V	1,1071	V	1,1333	V	1,1968	V	1,2654

Tabelle III c. Reibungskoeffizient η *der* Cs_2SO_4 *Lösungen.*

Temp.	$\frac{1}{10}$ n.		$\frac{2}{10}$ n.		$\frac{1}{2}$ n.		$\frac{8}{10}$ n.		$\frac{1}{1}$ n.		$\frac{3}{2}$ n.		$\frac{2}{1}$ n.	
	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η	Rohr	η
10°	I	1,0036	I	1,0097	I	1,0257	I	1,0413	I	1,0419	I	1,0808	I	1,1055
20°	I	0,9986	I	1,0076	I	1,0229	I	1,0554	I	1,0714	I	1,1133	I	1,1586
30°	III	1,0050	III	1,0086	III	1,0104	III	1,0757	III	1,0863	III	1,1389	III	1,1857
40°	IV	1,0116	IV	1,0222	IV	1,0513	IV	1,0834	IV	1,1024	IV	1,1607	IV	1,2176
50°	IV	1,0177	IV	1,0312	IV	1,0653	V	1,0928	V	1,1218	V	1,1883	V	1,2560

Die obigen Werte des Reibungskoeffizienten sind graphisch veranschaulicht in den Tafeln 1, 2 und 3, wobei die Normalität als Abszisse und der Reibungskoeffizient als Ordinate gewählt worden sind. Die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Kurven sind in vertikaler Richtung verschoben, um nicht zu nahe an einander zu fallen.

Man ersieht aus den Tabellen III und aus den Kurven, dass der Reibungskoeffizient mit zunehmender Konzentration der Lösung regelmässig zunimmt. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht gleich regelmässig. Bei den Li_2SO_4 Lösungen nimmt der Reibungskoeffizient meistenteils ab, wenn die Temperatur steigt. Bei 30° zeigt sich jedoch eine Ausnahme hiervon, welche wohl wenigstens teilweise von Beobachtungsfehlern und der Notwendigkeit verschiedene Rohren anzuwenden herrühren kann. Die $\frac{1}{10}$ n. und $\frac{2}{10}$ n. Lösungen zeigen bei 40° und 50° eine schwache Zunahme von η mit wachsender Temperatur. Bei den Rb_2SO_4 Lösungen nimmt der Reibungskoeffizient mit wachsender Temperatur zu, ausser bei den $\frac{1}{10}$ n. und $\frac{2}{10}$ n. Lösungen in der Nähe von 20°, wo eine schwache Abnahme zu bemerken ist. In derselben Weise nimmt der Reibungskoeffizient der Cs_2SO_4 Lösungen mit wachsender Temperatur zu, ausser für die niedrigeren Normalitäten bei 20°.

Unter der Voraussetzung, dass bei einer gegebenen Konzentration eine lineare Abhängigkeit

(3) $$\eta = a + bt$$

des Reibungskoeffizienten η von der Temperatur t innerhalb des betrachteten Intervalles besteht, was ziemlich dem wahren Sachverhalt entsprechen dürfte, sind die Temperaturkoeffizienten b nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt worden. Die Resultate sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV. Temperaturkoeffizient b des Reibungskoeffizienten η.

Normalität	Temperaturkoeffizient		
	Li_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
$\frac{1}{10}$ n.	— 0,00024	0,00063	0,00041
$\frac{2}{10}$ n.	— 0,00008	0,00090	0,00058
$\frac{1}{2}$ n.	— 0,00028	0,00164	0,00108
$\frac{8}{10}$ n.	— 0,00040	0,00210	0,00131
$\frac{1}{1}$ n.	— 0,00072	0,00252	0,00191
$\frac{3}{2}$ n.	— 0,00101	0,00319	0,00262
$\frac{2}{1}$ n.	— 0,00217	0,00378	0,00360

Die Tabelle zeigt, dass der Temperaturkoeffizient b des Reibungskoeffizienten η numerisch im allgemeinen um so grösser ist, je grösser die Konzentration der Lösung ist.

Die Tabelle V enthält noch die Werte der prozentuellen Zu- oder Abnahme des Reibungskoeffizienten der untersuchten Salzlösungen zwischen 10° und 50°. Sie zeigt übrigens dasselbe Verhalten von η wie die Tabelle IV.

Tabelle V. Prozentuelle Veränderung des Reibungskoeffizienten η zwischen 10° und 50°.

Normalität	Prozentuelle Veränderung		
	Li_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
$\frac{1}{10}$ n.	— 0,86	1,6	1,4
$\frac{2}{10}$ n.	— 0,85	3,0	2,1
$\frac{1}{2}$ n.	— 1,5	5,7	3,8
$\frac{8}{10}$ n.	— 1,8	7,7	4,9
$\frac{1}{1}$ n.	— 2,7	9,4	6,3
$\frac{3}{2}$ n.	— 3,5	11,5	9,9
$\frac{2}{1}$ n.	— 5,1	12,8	13,6

Zuletzt erlaubt die Tabelle VI gewisse Vergleiche der inneren Reibung der Wasserlösungen der Sulphate der fünf Alkali-Metalle *Li*, *Na*, *K*, *Rb* und *Cs*. Die auf Lösungen von Na_2SO_4 und K_2SO_4 sich beziehenden Werte sind W a g n e r s Beobachtungen entlehnt, für die selteneren Alkali-Metalle scheinen frühere Bestimmungen nicht vorhanden zu sein.

Tabelle VI. Innere Reibung von Wasserlösungen der Sulphate der Alkali-Metalle.

Salz	Molekulargewicht	Reibungskoeffizient η		
		$\frac{1}{1}$ n.; 25° C	$\frac{1}{2}$ n.; 25° C	$\frac{1}{1}$ n.; 17,6° C
Li_2SO_4	55,035	1,285	1,126	1,278
Na_2SO_4	71,035	1,2291	1,1058	1,230
K_2SO_4	87,035	1,1051	1,0486	1,101
Rb_2SO_4	133,485	1,076	1,028	1,045
Cs_2SO_4	180,845	1,075	1,029	1,062

Man ersieht aus der Tabelle, dass die innere Reibung der Lösungen der Sulphate der Alkalimetalle abnimmt, wenn das Molekulargewicht des Salzes, bez. das Atomgewicht des Metalles zunimmt. Diese Abhängigkeit gilt besser bei höheren als bei niedrigeren Temperaturen, wo Rb_2SO_4 in schwachem Grade eine Ausnahme aufweist.

Die obige Arbeit ist im Herbst 1914 in dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.

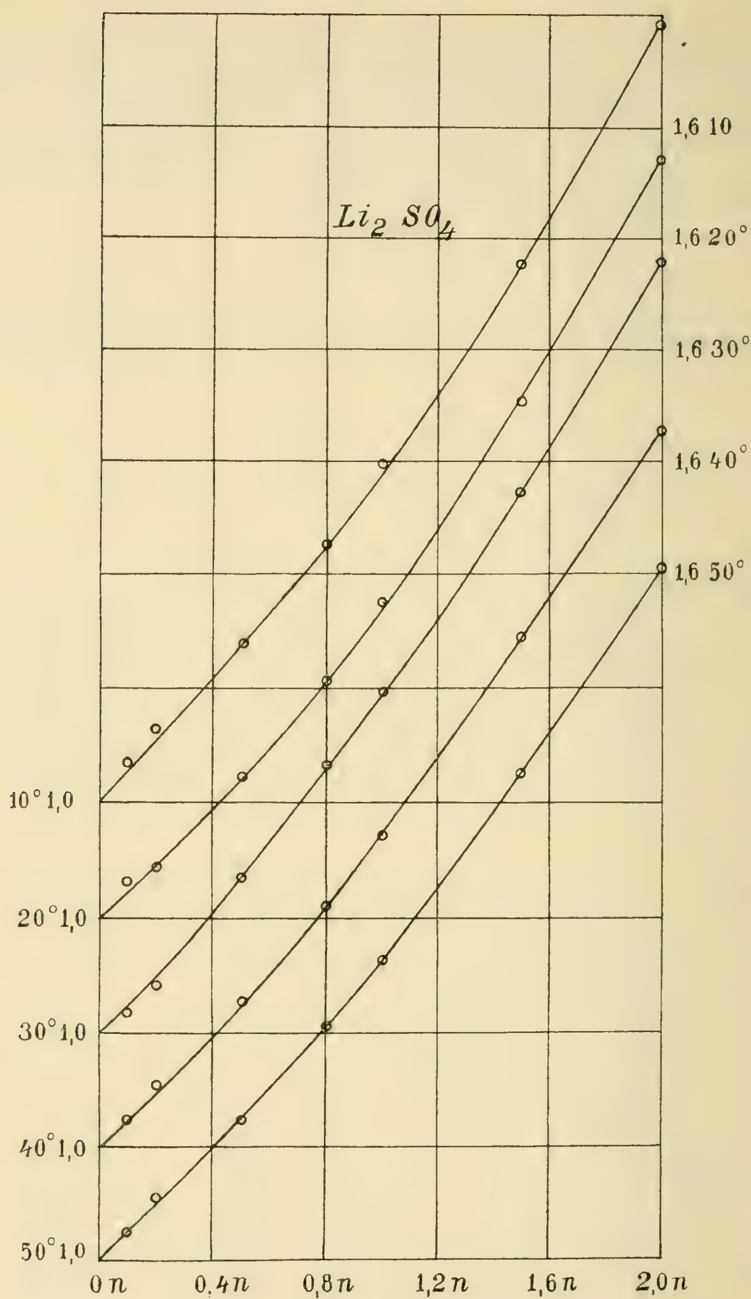

$Li_2\ SO_4$
1,6 10
1,6 20°
1,6 30°
1,6 40°
1,6 50°
10° 1,0
20° 1,0
30° 1,0
40° 1,0
50° 1,0
0 n
0,4 n
0,8 n
1,2 n
1,6 n
2,0 n

Fig. 1.

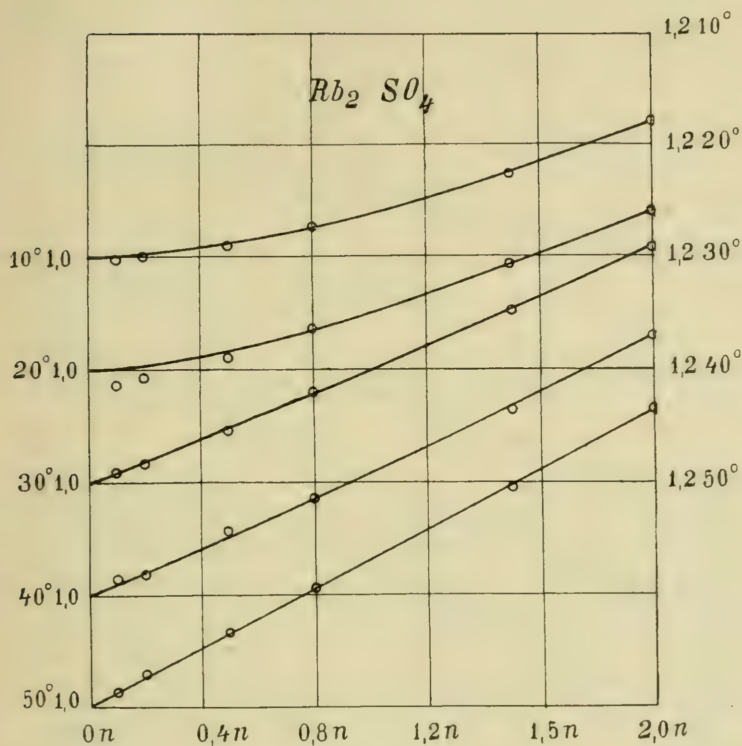
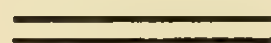

$Rb_2\ SO_4$
1,2 10°
1,2 20°
1,2 30°
1,2 40°
1,2 50°
10° 1,0
20° 1,0
30° 1,0
40° 1,0
50° 1,0
0 n
0,4 n
0,8 n
1,2 n
1,5 n
2,0 n

Fig. 2.

Fig. 3.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 19.

Untersuchungen über die Absorption der Röntgenstrahlen.

von

V. J. Kallio und Kalle Väisälä.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 28).

(Leitung: Prof. D:r Hj. Tallqvist).

1. Es wurde bei der vorliegenden Arbeit die Absorption der Röntgen-Strahlen in zwei Holzarten, d. h. *Föhrenholz* und *Eichenholz*, und in zwei Steinarten, und zwar *Schiefer* und *Marmor*, untersucht, welche in Platten vorhanden waren und zu dicken Säulen zusammengestellt werden konnten. Die Holzplatten enthielten möglichst wenig Zweige. Es sollte besonders eine eventuelle Veränderlichkeit des Absorptionskoeffizienten in den verschiedenen Schichten in Betracht gezogen werden.

Frühere derartige Messungen scheinen nicht vorzuliegen, sondern beziehen sie sich alle auf Absorption der Röntgenstrahlen in Metallen, Flüssigkeiten, Krystallen u. s. w.

2. Die Untersuchung wurde nach der Ionisationsmethode ausgeführt. Bei derselben kamen folgende Apparate zur Anwendung:

a) Ein grosser *Induktor*. Der Durchmesser der primären Spule betrug 11 cm, der Durchmesser der sekundären Spule 26 cm. Die Funkenlänge konnte bis zu 60 cm vergrössert werden. Die primäre Spule war so konstruiert, dass man

damit drei verschiedene Selbstinduktionen erhalten konnte. Der Induktor war montiert auf einem Schranke, in welchem eine vollständige Instrumentierung sich befand, mit Rheostaten, Ampère- und Voltmetern für den Primärstrom, Regulieranordnungen u. s. w. Als Primärstrom wurde starker Gleichstrom aus der Stadtleitung von 120 Volt Spannung verwendet. Der Induktor war nebst Zubehör von der Firma

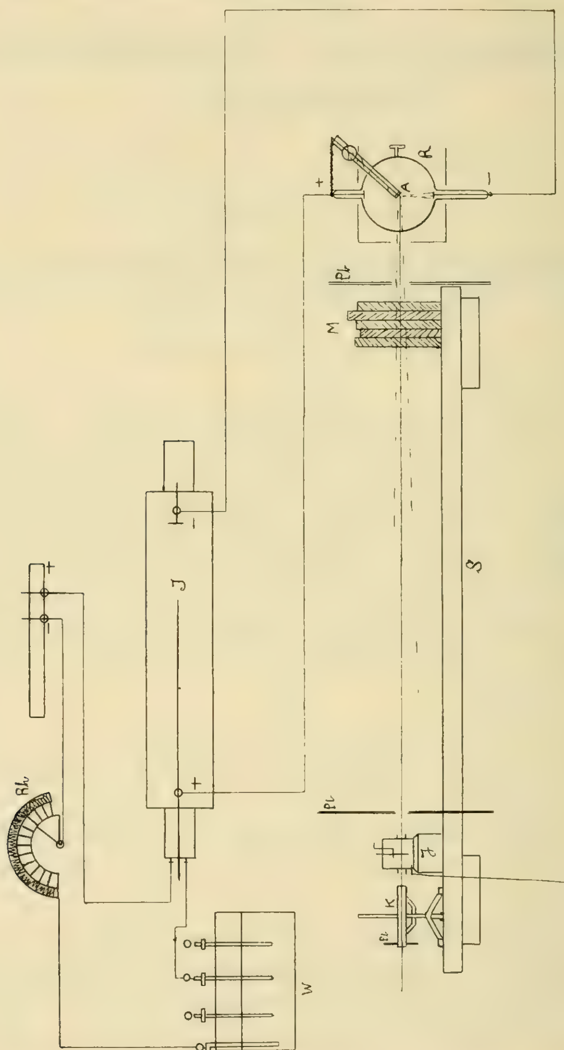


Fig. 1.

Reiniger, Gebbert & Schall in Erlangen geliefert, ursprünglich für medizinische Zwecke.

b) Ein *Wehnelt-Unterbrecher*, welcher unten im Induktorschrank angebracht war und drei verschiedene Unterbrecher enthielt. Die Dimensionen des ganzen Unterbrechers nebst Gefäss waren: Länge 40 cm, Höhe 30 cm, Breite 20 cm. Der Unterbrecher hatte als Kathode eine gemeinsame Bleiplatte; die drei Platinspitzen waren in Porzellanhüllen eingeschlossen und konnten mit je einer Schraube verstellt werden.

c) Die *Röntgenröhre* ist auf dem schematischen Bilde der ganzen Anordnung in Fig. 1 ersichtlich. Die mit Wasserkühlung versehene Antikathode war aus Platin, Kathode und Anode dagegen aus Aluminium. Die Länge der Röhre zwischen den Aussenenden der Anode und der Kathode betrug 50 cm, der Durchmesser der Glaskugel 19 cm, der Abstand zwischen den Anoden- und Kathodenspiegeln 19 cm und der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Antikathoden- und Kathodenspiegeln 10 cm. Die Härte belief sich auf etwa 4 bis 5 Grade der Walterskala. Die Röhre war in einem besonderen Stativ so angebracht, dass die Anode nach oben, die Kathode nach unten kam; die Maximalintensität der Röntgenstrahlen war dabei horizontal gerichtet. Die Röhre trug die Bezeichnung Rapid, N:o 114027, und stammte von C. H. F. Müller in Hamburg. Betreffend das Stativ darf noch erwähnt werden, dass die Röntgenröhre mit Hülfe desselben in verschiedene Lagen eingestellt werden konnte; die Röhre war durch einen Mantel aus Blei geschützt, in welchem sich gegenüber der Antikathode ein rundes Loch befand; die Strahlung ging durch dieses Loch.

d) Der *Ionisationsapparat* oder das *Elektroskop* (Fig. 2) war ein würfelförmiger Kammer mit 9 cm langer Innenkante. Die Wände waren aus 5 mm dickem Bleiblech, das aussen mit 2 mm dickem Aluminiumblech überzogen war. Auch Boden und Decke bestanden aus Blei und Aluminium. Der Apparat war auf einem eisernen Stativ mit vier Füssen montiert. In zwei gegenüberliegenden Wänden gab es an derselben

Stelle 3 cm breite und 1 cm hohe Öffnungen, welche durch dünnes Glas dicht geschlossen und aussen mit kurzen Ansatzrohren aus Blei geschützt waren. An der Decke war ein durch Glas isolierter feiner Hängestift aus Messing angebracht, welcher ein etwa 4,5 cm langes und 1,5 mm breites Goldblatt trug, dass am oberen Ende befestigt war. Das Goldblatt konnte elektrisch geladen werden mit einem drehbaren Seitenlader, den man mit einer geriebenen Ebonitstange berührte und zum Kontakt mit dem Hängestift drehte, wie überhaupt in Elektrometern für radioaktive Zwecke ge-

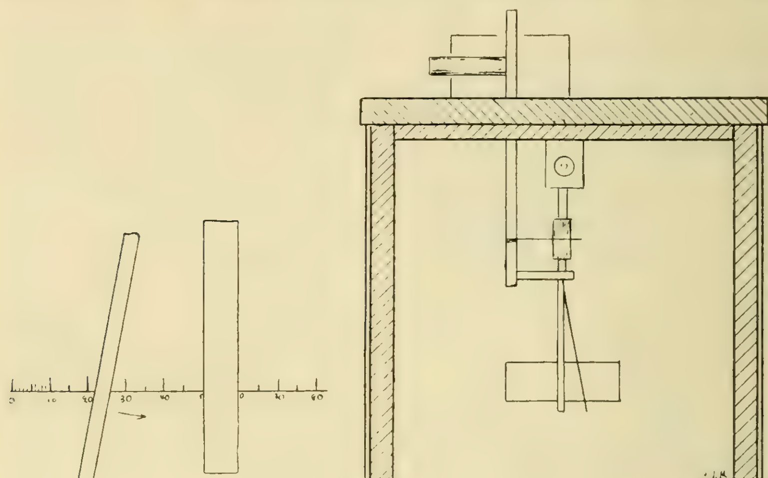


Fig. 2.

bräuchlich ist. Das Äussere des Ionisationsapparates konnte mit einer besonderen Leitung mit der Erde verbunden werden.

Wenn das Goldblatt geladen wird, macht es einen Ausschlag nach der Seite und verbleibt in dieser Stellung. Wenn Röntgenstrahlen jetzt in den Ionisationsapparat anlangen, so wird die Luft in demselben leitend und das Goldblatt beginnt sich nach dem Hängestift hin zu bewegen. Diese Bewegung wurde mit einem besonderen *Fernrohr* beobachtet, in welchem eine 1 cm lange, in 100 Teile geteilte Skala sich befand. Das Fernrohr war stark vergrössernd, so dass Skala und Goldblatt ganz gross erschienen. Um die Skala zu

beleuchten wurde zwischen dem Ionisationsapparat und der Röntgenröhre ein Blatt weisses Papier gesetzt, das man mit einer elektrischen Lampe beleuchtete.

Der Ionisationsapparat war von Chas W. Cook in Manchester, das Fernrohr von W. G. Pye & C:o in Cambridge geliefert.

e) Ein *Sekundometer*, mit dem man die Zeit auf 0,1 Sek. genau ablesen konnte, von Fritz Köhler in Leipzig.

f) Die zu untersuchenden Gegenstände wurde auf ein 220 cm langes, besonders gebautes *Holzstativ* gestellt, dessen eine Ende neben der Röntgenröhre so gestellt war, dass der Strahlenbündel in der Längsrichtung des Statives ging. Am anderen Ende des Statives befanden sich der Ionisationsapparat und das Fernrohr.

g) Am Ende der Arbeit wurde noch ein *Doppelmilliampèremeter* von Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. benutzt um die Stärke des Stromes in der Röhre zu messen. Diese Stromstärke wurde gleich 4 bis 6 Milliampère gefunden.

h) Um die schädliche Einwirkung der Röntgenstrahlen auf die Beobachter zu verhindern, waren an angemessenen Stellen reichlich *Bleiplatten* angebracht. Ausserdem wurden *Brillen aus Bleiglas* benutzt.

In der schematischen Darstellung in Fig. 1 bezeichnet I den Induktor, W den Wehnelt-Unterbrecher, R die Röntgenröhre, A die Antikathode, J den Ionisationsapparat, K das Fernrohr, S das Holzstativ, M den zu untersuchenden Gegenstand und Pb Bleischutz.

3. Die Beobachtungen geschahen so, dass man die Intensität der Strahlung zuerst ohne, und dann mit dem zu untersuchenden Gegenstand mass. Die in Form von Platten vorhandenen Gegenstände wurde so auf dem Stativ S gestellt, dass die Strahlung senkrecht auf die Oberfläche der Platten gelangte. Der Abstand der Antikathode von der ersten, von der Strahlung getroffenen Platte wurde immer gleich 25 cm genommen. Die Messungen der Intensität wurden so lange fortgesetzt, bis die Ionisationszeit auf 30 bis 45 Sekunden stieg.

Eine Messung wurde folgendermassen ausgeführt. Zuerst wurde das Fernrohr so eingestellt, dass das Skalenteld innerhalb desselben in horizontaler Lage, das Goldblatt und der dasselbe tragende metallene Hängestift deutlich gesehen wurden, und dass die Mitte 50 der Skala an der linken Seite des Hängestiftes sich befand (siehe Fig. 2). Mit dem Ebonitstab wurde dann das Goldblatt so geladen, dass es in der Gegend der Skalenstriche 10 bis 15 stehend blieb. Nachher wurde der Röntgenapparat in Gang gesetzt; die Strahlung bewirkte dann eine Ionisation in dem Elektrometerkasten, und das Goldblatt fing an sich nach dem Hängestifte zu zu bewegen. Man mass mit dem Sekundometer die Zeit, welche verstrich, während dem der linke Rand des Blattes sich von dem Skalenstrich 20 nach dem Skalenstrich 30 bewegte. Unter sonst unveränderten Verhältnissen wurden mehrere solche Beobachtungen ausgeführt. In den nachfolgenden Tabellen ist der Mittelwert angesetzt.

Die Verwendung der Geschwindigkeit der Abnahme der Ladung als Mass der Strahlung setzt voraus, dass die Bewegung des Goldblattes in dem benutzten Intervall möglichst gleichförmig ist. Eine diesbezügliche Untersuchung in verschiedenen Gegenden der Skala zeigte, dass dies wirklich zwischen den Skalenstrichen 20 und 30 der Fall war, wenn der Hängestift sich an der Stelle 50 befand.

Es wurden überall 16 Beobachtungsreihen ausgeführt; in den Reihen 1—12 ging man von dünneren zu immer dickeren Schichten des absorbierenden Mittels, in den Reihen 13—16 umgekehrt von dickeren zu dünneren Schichten. In den Reihen 1—8 wurde nach ausgeführten Beobachtungen immer die direkte Strahlung (ohne Zwischenmittel) gemessen; wenn eine bedeutendere Veränderung derselben sich ergab, wurde die Beobachtungsreihe verworfen. Die Anzahl der einzelnen Beobachtungen unter gleichen Verhältnissen war gewöhnlich 6, wovon jeder von uns beiden die Hälfte ausführte. In den Reihen 9—16, welche von dem Unterzeichneten K a l l i o allein ausgeführt wurden, wurden 10 Beobachtungen der direkten Strahlung vor und 10 Beobachtungen derselben nach jeder Beobachtungsreihe mit Zwischenmittel ausge-

führt. Unter sonst gleichen Verhältnissen wurden bei dünneren Schichten mehr Beobachtungen als bei dickeren Schichten gemacht, und zwar von 10 Stück abwärts.

Die Beobachtungsreihen sind in den Tabellen und auf den beigefügten 15 Tafeln in kronologischer Ordnung angegeben.

Ausser den oben angeführten Umständen war bei der Ausführung der Messungen noch folgendes zu beachten.

1. Die benutzten Substanzen, besonders aber die Holzscheiben mussten möglichst homogen sein, weil Inhomogenitäten, besonders bei dünnen Schichten bedeutende Abweichungen im Werte des Absorptionskoeffizienten verursachten. Die Substanzschichten müssen ferner auf die Richtung der Strahlung senkrecht sein.

2. Die Leitungsdrähte des Induktors für den sekundären Strom müssen so angebracht werden, dass Kurzschlüsse nicht vorkommen. Man muss beständig vor Augen halten, dass die Röntgenröhre sich nicht von zu vielem Gebrauch erwärme. In Einemfort darf der Apparat möglichst kurze Zeit in Gang gehalten werden.

3. Der Lader des Ionisationsapparates muss nach jeder Ladung mit der Erde verbunden werden.

4. Während einer Beobachtungsreihe darf man nicht die gegenseitige Lage des Fernrohrs und des Ionisationsapparates verändern.

5. Das Goldblatt soll wie möglich immer so geladen werden, dass der Ausschlag derselbe wird und dass es sich soviel jenseits des Skalenstriches 20 stellt, dass die Strahlung Zeit hat ihre volle Stärke zu erreichen, bevor das Blatt an die Stelle 20 anlangt.

6. Vor jeder Beobachtung muss das Goldblatt kurze Zeit geladen gehalten werden, weil die Luft, nachdem die Röntgenstrahlen zu wirken aufgehört haben, noch einige Zeit ionisiert bleibt. Die von der natürlichen Ionisation der Luft herrührende Bewegung ist so schwach, dass dieselbe nicht in Betracht gezogen werden braucht; für die Bewegung um einen Skalenteil vergehen im Mittel etwa 15 Minuten. Hierüber mehr im Art. 6.

7. Bei der Zeitmessung mit dem Sekundometer muss man vor jeder Beobachtung die Anfangslage des Zeigers ablesen und danach korrigieren.

4. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Beobachtungsreihen. Die Grösse D bezeichnet den Abstand zwischen dem Goldblatt und dem Mittelpunkt der Antikathode. In Parentesen ist der Abstand zwischen den Polen des Induktors angegeben. Einen kleineren Abstand als 25 cm konnte man kaum verwenden, weil die Strahlung dann zufolge der zufälligen Funken im Induktor sehr ungleichmässig war. Es wurden der mittlere Unterbrecher (=N:o 2) und die entsprechende Selbstinduktion im Induktor benutzt.

Die in den Tabellen angegebene Grösse i ist die relative Ionisation und bezeichnet die Geschwindigkeit des Goldblattes in Skalenteilen pro Sekunde. Die Grösse λ ist der Absorptionskoeffizient. Von diesen Grössen und deren Berechnung mehr im Artikel 5. Übrigens ist d die Schichtdicke, t die Zeit der Bewegung des Goldblattes vom Skalenstrich 20 zum Skalenstrich 30, $\triangle t$ der mittlere Fehler von t, $\triangle \lambda$ der mittlere Fehler des Absorptionskoeffizienten λ.

Tabelle I.

Marmor. D=207 cm. (Ind. funken = 45 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,00	1,57	0,020	6,37	—	—
0,55	3,72	0,048	2,69	1,57	0,05
1,13	6,53	0,080	1,53	1,26	0,02
1,71	10,53	0,243	0,95	1,11	0,02
2,19	13,50	0,300	0,74	0,98	0,02
2,74	21,30	0,580	0,47	0,95	0,01
3,32	30,05	0,888	0,33	0,89	0,01
3,90	44,90	1,100	0,22	0,86	0,00

Tabelle II.

Föhrenholz. D=207 cm. (Ind. funken=45 cm).

d in cm	*t* in Sek.	Δt in Sek.	*i* in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,0	1,60	0,026	6,25	—	—
3,2	2,42	0,017	4,13	0,129	0,007
6,4	3,50	0,037	2,86	0,122	0,004
9,6	4,80	0,068	2,08	0,115	0,003
12,8	6,87	0,049	1,46	0,114	0,002
16,0	9,28	0,095	1,08	0,110	0,002
19,2	13,38	0,085	0,75	0,111	0,001
22,4	18,15	0,206	0,55	0,109	0,001
25,6	24,05	0,185	0,42	0,106	0,001
28,8	33,70	1,800	0,30	0,106	0,002

Tabelle III.

Schiefer. D=207 cm. (Ind. funken=45 cm).

d in cm	*t* in Sek.	Δt in Sek.	*i* in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,00	1,63	0,021	6,13	—	—
0,26	2,90	0,052	3,45	2,22	0,12
0,55	4,90	0,063	2,04	2,00	0,05
0,85	7,28	0,065	1,37	1,76	0,03
1,12	9,85	0,104	1,02	1,61	0,02
1,35	12,48	0,095	0,80	1,51	0,02
1,58	16,48	0,149	0,61	1,46	0,01
1,83	20,95	0,156	0,48	1,40	0,01
2,07	24,83	1,030	0,40	1,32	0,03
2,38	30,70	1,100	0,33	1,23	0,02

Tabelle IV.

Eichenholz. D = 207 cm. (Ind. funken = 45 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0	1,58	0,017	6,33	—	—
3	2,50	0,068	4,00	0,153	0,013
6	4,28	0,031	2,34	0,166	0,003
9	6,83	0,111	1,46	0,163	0,003
12	10,08	0,132	0,99	0,155	0,002
15	15,95	0,132	0,63	0,154	0,001
18	25,18	0,180	0,40	0,153	0,001
21	40,40	1,600	0,25	0,154	0,002

Tabelle V.

Föhrenholz. D = 207 cm. (Ind. funken = 35 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,0	1,57	0,042	6,37	—	—
3,2	2,02	0,017	4,95	0,079	0,011
6,4	2,77	0,021	3,61	0,089	0,005
9,6	3,70	0,037	2,70	0,089	0,004
12,8	5,00	0,052	2,00	0,091	0,003
16,0	6,72	0,070	1,49	0,091	0,002
19,2	8,78	0,079	1,14	0,090	0,002
22,4	11,38	0,206	0,88	0,088	0,002
25,6	14,33	0,048	0,70	0,086	0,001
28,8	19,00	0,082	0,53	0,086	0,001
32,0	24,43	0,607	0,41	0,086	0,002
35,2	30,60	0,800	0,33	0,084	0,002
38,4	39,85	1,350	0,25	0,084	0,002

Tabelle VI.

Marmor. D=207 cm. (Ind. funken=35 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,00	1,55	0,022	6,45	—	—
0,55	3,55	0,076	2,28	1,51	0,06
1,13	6,67	0,055	1,50	1,29	0,02
1,71	11,60	0,071	0,86	1,18	0,01
2,19	15,73	0,180	0,64	1,06	0,01
2,74	23,20	0,402	0,43	0,99	0,01
3,32	32,35	1,350	0,31	0,92	0,02
3,90	45,45	1,750	0,22	0,87	0,01

Tabelle VII.

Eichenholz. D=207 cm. (Ind. funken=35 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0	1,55	0,022	6,45	—	—
3	2,48	0,031	4,03	0,157	0,009
6	4,02	0,075	2,49	0,159	0,005
9	6,38	0,054	1,57	0,157	0,003
12	9,10	0,093	1,10	0,147	0,002
15	14,35	0,230	0,70	0,148	0,002
18	20,55	0,555	0,49	0,143	0,002
21	31,80	1,000	0,31	0,145	0,002

Tabelle VIII.

Schiefer. D=207 cm. (Ind. funken=35 cm).

d in cm	t in Sek	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,00	1,60	0,026	6,25	—	—
0,26	2,62	0,018	3,82	1,90	0,09
0,55	3,50	0,041	2,86	1,42	0,05
0,85	4,75	0,043	2,11	1,28	0,03
1,12	6,00	0,077	1,67	1,18	0,03
1,35	7,50	0,086	1,33	1,14	0,02
1,58	8,82	0,125	1,13	1,08	0,02
1,83	10,25	0,065	0,98	1,02	0,01
2,07	12,08	0,144	0,83	0,98	0,01
2,38	14,58	0,193	0,69	0,93	0,01

Tabelle IX.

Föhrenholz. D=155 cm. (Ind. funken=25 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,0	1,48	0,026	6,76	—	—
3,2	2,16	0,087	4,63	0,118	0,018
6,4	3,38	0,066	2,96	0,129	0,006
9,6	4,70	0,071	2,13	0,120	0,003
12,8	6,86	0,121	1,46	0,120	0,003
16,0	9,96	0,169	1,00	0,119	0,002
19,2	13,78	0,066	0,73	0,116	0,001
22,4	18,13	0,353	0,55	0,112	0,002
25,6	25,20	0,624	0,40	0,111	0,002
28,8	35,75	0,250	0,28	0,111	0,001

Tabelle X.

Eichenholz. D=155 cm. (Ind. funken=25 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0	1,28	0,025	7,81	—	—
3	2,44	0,051	4,10	0,215	0,013
6	4,22	0,037	2,37	0,199	0,005
9	7,10	0,071	1,41	0,190	0,003
12	11,18	0,123	0,89	0,181	0,003
15	18,18	0,171	0,55	0,177	0,002
18	26,67	0,133	0,37	0,169	0,001
21	44,80	2,000	0,22	0,169	0,003

Tabelle XI.

Schiefer. D=155 cm. (Ind. funken=25 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,00	1,27	0,025	7,87	—	—
0,26	2,78	0,037	3,60	3,01	0,13
0,55	4,90	0,112	2,04	2,46	0,08
0,85	7,42	0,143	1,35	2,08	0,05
1,12	11,72	0,086	0,85	1,98	0,02
1,35	15,38	0,384	0,65	1,85	0,03
1,58	19,00	0,308	0,53	1,71	0,02
1,83	23,93	0,696	0,42	1,60	0,03
2,07	29,90	0,400	0,33	1,53	0,02

Tabelle XII.

Marmor. D=155 cm. (Ind. funken=25 cm).

d in cm	*t* in Sek.	Δt in Sek.	*i* in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,00	1,36	0,033	7,35	—	—
0,55	6,94	0,284	1,44	2,96	0,12
1,13	16,32	0,337	0,61	2,20	0,04
1,71	26,93	0,895	0,37	1,75	0,03

Tabelle XIII.

Eichenholz. D=213 cm. (Ind. funken=35 cm).

d in cm	*t* in Sek.	Δt in Sek.	*i* in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0	2,12	0,025	4,72	—	—
15	29,95	0,450	0,33	0,177	0,002
12	18,70	0,305	0,53	0,181	0,002
9	10,96	0,166	0,91	0,183	0,003
6	6,10	0,107	1,64	0,176	0,005
3	3,54	0,050	2,82	0,171	0,009

Tabelle XIV.

Marmor. D=213 cm. (Ind. funken=35 cm).

d in cm	*t* in Sek.	Δt in Sek.	*i* in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,00	2,09	0,026	4,78	—	—
1,71	47,85	0,550	0,21	1,8	0,01
1,13	22,97	0,362	0,44	2,12	0,08
0,55	9,06	0,024	1,10	2,67	0,03

Tabelle XV.

Föhrenholz. D=213 cm. (Ind. funken=35 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,0	1,88	0,018	5,32	—	—
25,6	27,20	0,700	0,37	0,104	0,001
22,4	21,03	0,145	0,48	0,108	0,001
19,2	15,52	0,159	0,64	0,110	0,001
16,0	11,53	0,110	0,87	0,113	0,001
12,8	8,04	0,097	1,24	0,114	0,002
9,6	5,88	0,075	1,70	0,119	0,002
6,4	4,10	0,071	2,44	0,122	0,004
3,2	3,05	0,040	3,28	0,151	0,007

Tabelle XVI.

Schiefer. D=213 cm. (Ind. funken=35 cm).

d in cm	t in Sek.	Δt in Sek.	i in $\frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	λ	$\Delta\lambda$
0,00	1,80	0,022	5,56	—	—
1,58	29,15	0,050	0,34	1,76	0,01
1,35	22,30	0,389	0,45	1,86	0,02
1,12	16,00	0,152	0,63	1,95	0,02
0,85	10,90	0,100	0,92	2,12	0,03
0,55	7,23	0,110	1,38	2,53	0,05
0,26	4,14	0,062	2,42	3,20	0,10

5. Man erhält die relative Ionisation i aus der Zeit t gemäss der Formel

(1)
$$i = \frac{10}{t}.$$

Wenn kein Zwischenmittel vorhanden ist, mögen die beiden entsprechenden Grössen mit i_0 und t_0 bezeichnet werden. Es ist dann

$$(2) \qquad i_0 = \frac{10}{t_0}.$$

Den Absorptionskoeffizienten λ berechnet man aus der Gleichung

$$(3) \qquad t_0 = te^{-\lambda d},$$

welche unmittelbar aus der Gleichung

$$(4) \qquad i = i_0 e^{-\lambda d}$$

zufolge (1) und (2) hervorgeht. Es ist in der Tat vorteilhafter die Gleichung (3) statt der Gleichung (4) zu benutzen, weil man dann von dem Fehler frei ist, der bei der Abkürzung des Wertes von i auf nur zwei Dezimalstellen entsteht.

Aus der Gleichung (3) ergibt sich

$$(5) \qquad \lambda = \frac{\log t - \log t_0}{d \,.\, \log e}.$$

Weil d in vier Beobachtungsreihen sich in derselben Weise änderte, erwies es sich vorteilhaft zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten λ gemäss (5) für die Grösse log (d . log e) Tafeln zu entwerfen. Man erhielt in der Weise für jede Substanz eine Tafel.

Die mittleren Fehler der Werte t sind aus den einzelnen Beobachtungen nach der bekannten Gleichung

$$(6) \qquad \triangle t = \pm \sqrt{\frac{[\triangle \triangle]}{n\,(n-1)}}$$

berechnet worden. Was λ betrifft, hat man

$$(7) \qquad \lambda = \frac{\ln t - \ln t_0}{d}$$

und erhält hiernach für den mittleren Fehler von λ

(8) $$\triangle\lambda = \frac{1}{d}\left(\left|\frac{\triangle t}{t}\right| + \left|\frac{\triangle t_0}{t_0}\right|\right).$$

Vorteilhafter benutzt man die auf Grund der Gleichungen (1) und (2) aus (8) hervorgehende Gleichung

(9) $$\triangle\lambda = \frac{|\triangle t . i| + |\triangle t_0 . i_0|}{10\,d}.$$

Die bei der Messung der Schichtdicken d entstandenen Fehler wirken sehr wenig auf $\triangle\lambda$, denn derjenige Ausdruck, welcher den Einfluss von $\triangle d$ auch $\triangle\lambda$ angibt, ist erstens überhaupt klein, und zweitens ist $\triangle d$ in den dünneren Schichten, wo sein Einfluss bemerkbarer sein würde, so klein, dass man es nicht in Betracht zu ziehen braucht, angesichts der Tatsache, dass die Messung von d mit einer Mikrometerschraube an mehreren Stellen ausgeführt und das Mittel dieser Werte genommen wurde.

Weil 10 d der Nenner des Ausdruckes (9) ist, erreicht man dieselbe Genauigkeit, wenn man bei grösseren Schichtdicken eine kleinere Anzahl Beobachtungen anstellt wie bei dünneren. Wie im Art. 3 gesagt, wurde tatsächlich so verfahren.

In der Wirklichkeit machte man ja keine Beobachtungen, bei welchen keine zwischenliegende Substanz den Gang der Röntgenstrahlen gehindert hätte. Denn bei allen Versuchen befanden sich die Glaswand der Röhre, das Glasfenster des Elektroskops und die Luftschicht zwischen Röhre und Elektroskop im Wege der Strahlen. Man sieht aber leicht ein, dass das erhaltene Resultat von diesen Umständen unabhängig ist. Denn man könnte sich diese Medien mit einer gewissen Dicke x_1 der zu untersuchenden Substanz ersetzt denken. Bezeichnet t_1 die entsprechende Zeit, so ist

$$\frac{t_0}{t_1} = e^{-\lambda x_1}.$$

Kommt jetzt eine Schichtdicke x der Substanz hinzu und wird eine entsprechende Zeit t beobachtet, so ist

$$\frac{t_0}{t} = e^{-\lambda (x_1 + x)}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man

(10) $$\frac{t_1}{t} = e^{-\lambda x}.$$

Dies ist aber dieselbe Gleichung wie (3); auch bezeichnen t_1 und x genau dasselbe wie die früheren Grössen t_0 und d. Der Wert des Absorptionskoeffizienten λ ist somit unabhängig von der Wand der Röhre, dem Glasfenster des Elektroskops und der zwischenliegenden Luftschicht.

6. Es soll jetzt die im Art. 3 ausgesprochene Behauptung bewiesen werden, dass der Einfluss der natürlichen Ionisation der Luft auf den Absorptionskoeffizienten unmerkbar klein ist. Wir denken uns zuerst, dass man ohne dem zu untersuchenden Zwischenmittel beobachtet und die Zeit t_0' für den Gang des Goldblattes über 10 Skalenteile findet, während die Zeit ohne der natürlichen Ionisation t_0 sein würde. Mit einer x cm dicken Schicht der Substanz seien die entsprechenden Zeiten t' und t. Schliesslich bezeichne t'' diejenige Zeit, in welcher das Goldblatt 10 Skalenteile zurücklegt unter dem Einfluss der natürlichen Ionisation allein.

Die Geschwindigkeiten des Goldblattes sind dann:

	Beob. Geschwindigkeit	Ohne natürl. Ionisation	Auf. Grund der natürl. Ionisat.
Ohne absorb. Schicht	$\frac{10}{t_0'}\ \frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	$\frac{10}{t_0}\ \frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$	$\frac{10}{t''}\ \frac{\text{Sk. teil.}}{\text{Sek.}}$
Mit x cm dicker Schicht	$\frac{10}{t'}$ „	$\frac{10}{t}$ „	$\frac{10}{t''}$ „

Zwischen diesen Geschwindigkeiten bestehen die Gleichungen

$$\begin{cases} \dfrac{10}{t_0} = \dfrac{10}{t_0'} - \dfrac{10}{t''} = -\dfrac{10\,(t_0' - t'')}{t_0' \cdot t''}, \\ \dfrac{10}{t} = \dfrac{10}{t'} - \dfrac{10}{t''} = -\dfrac{10\,(t' - t'')}{t' \cdot t''}. \end{cases}$$

Wenn man diese Werte auf der linken Seite der Gleichung (3), d. h. mit etwas anderer Bezeichnung,

(3) $$K = \frac{t_0}{t} = e^{-\lambda x},$$

einsetzt, so erhält man

(11) $$K = \frac{t_0}{t} = \frac{t_0'(t' - t'')}{t'(t_0' - t'')} = \frac{t_0'}{t'} \frac{1 - \frac{t'}{t''}}{1 - \frac{t_0'}{t''}}.$$

Weil t_0'/t'' eine kleine Grösse ist, bekommt man durch Reihenentwickelung

(12) $$K = \frac{t_0'}{t'}\left(1 - \frac{t'}{t''}\right)\left\{1 + \frac{t_0'}{t''} + \left(\frac{t_0'}{t''}\right)^2 + \cdots\right\}.$$

Auch t'/t'' ist eine sehr kleine Grösse. Die Gleichung vereinfacht sich deshalb durch Fortlassen der Glieder von zweiter und höherer Ordnung in

(13) $$K = \frac{t_0'}{t'} - \frac{t_0'}{t''}\left(1 - \frac{t_0'}{t'}\right).$$

Wir setzen hier

(14) $$\begin{cases} K_1 = \frac{t_0'}{t'}, \\ \triangle K = -\frac{t_0'(t' - t_0')}{t' \,.\, t''} \end{cases}$$

und schreiben die Gleichung

(15) $$K = K_1 + \triangle K.$$

Ohne natürlicher Ionisation hätte man $\triangle K = 0$. Man erhält jetzt den Einfluss einer kleinen Veränderung von K auf den Absorptionskoeffizienten λ. Durch Differentiation der letzten Gleichung (3) folgt

$$dK = -Kx \,.\, d\lambda,$$

also

(16) $$\triangle \lambda = -\frac{\triangle K}{Kx}.$$

Setzt man hier die Werte aus (14) ein, so ergibt sich

(17) $$\triangle \lambda = \frac{t' - t_0'}{x t''}.$$

Es fragt sich jetzt, wann der Wert von $\triangle\lambda$ am grössten wird. Betrachtet man $\triangle\lambda$ als Funktion der Veränderlichen t' und x, so findet man durch Differentiation der Gleichung (17)

$$d(\triangle\lambda) = \frac{1}{xt''}dt' - \frac{t' - t_0'}{x^2 t''}dx. \tag{18}$$

Differentiirt man ferner logaritmisch die Gleichung (3), wo man statt t_0 und t bez. t_0' und t' schreiben darf, so erhält man

$$dt' = \lambda t' dx. \tag{19}$$

Diesen Wert setze man in (18) ein und nehme zugleich, weil es sich jetzt um ein Maximum oder Minimum von $\triangle\lambda$ handelt, die linke Seite von (18) gleich Null. Dabei ergibt sich

$$x = \frac{t' - t_0'}{\lambda t'}. \tag{20}$$

Man berechnet ausserdem als Wert der zweiten Ableitung von $\triangle\lambda$

$$\frac{d^2(\triangle\lambda)}{dx^2} = \frac{\lambda^2 t'}{xt''}. \tag{21}$$

Dieselbe ist immer positiv. Dem Werte (20) entspricht somit ein Minimum von $\triangle\lambda$, und man hat folglich nur die Werte von $\triangle\lambda$ für die kleinste und grösste angewendete Schichtdicke x in Betracht zu ziehen.

Aus den Tabellen sieht man, dass $\triangle\lambda$ bei den Steinarten als absorbierende Substanz wesentlich grössere Werte bekommt als bei den Holzarten. Als grössten Einfluss der natürlichen Ionisation auf den Wert von λ berechnet man jetzt mit Hülfe der Gleichung (17) und der beobachteten Grössen

	Kleinste Schichtdicke	Grösste Schichtdicke
Beim Schiefer ($\triangle\lambda$)	0,0005	0,0013
„ Marmor ($\triangle\lambda$)	0,0004	0,0012

Der überhaupt grösste Wert ist somit 0,0013 bei den Beobachtungen mit einer grössten Anzahl von Schieferplatten. Weil aber die Werte des Absorptionskoeffizienten λ

bei den Steinarten mit nur zwei Dezimalen angegeben werden, sieht man dass die natürliche Ionisation keine Änderungen derselben bewirkt.

7. Mit wachsender Schichtdicke d nimmt die Zeit t zu und die relative Ionisationsgeschwindigkeit i ab. Die Tafeln I—XI stellen mit d als Abszisse die Werte von i graphisch dar. Die Abnahme von i mit wachsendem Werte d ist um so stärker, je grösser das spezifische Gewicht, d. h. je dichter die absorbierende Substanz ist, so z. B. bei den Steinarten bedeutend grösser wie bei den Holzarten.

Was den Absorptionskoeffizienten λ betrifft, so sieht man, dass derselbe innerhalb einer Beobachtungsreihe nicht konstant bleibt, sondern mit wachsender Schichtdicke abnimmt. Die Abnahme ist verschieden in verschiedenen Substanzen und zwar um so grösser, je dichter die Substanz ist. Die Tafeln XII—XV stellen λ als Funktion von d dar.

Diese Erscheinung, dass *die Strahlung mit wachsender Schichtdicke durchdringender wird*, ist bei den Steinarten sehr deutlich ausgesprochen; bei den Holzarten kommen dagegen, besonders bei dünneren Schichtdicken, Ausnahmen vor, welche man wohl aus Beobachtungsfehlern, Intensitätsänderungen der Strahlung und der Inhomogenität der Holzscheiben erklären kann. Bei den Holzarten ist die Veränderlichkeit des Absorptionskoeffizienten λ oft überhaupt ziemlich unbedeutend.

In Betracht kommt noch, dass das Vakuum der Röntgenröhre zwischen den Beobachtungsreihen 1—8 und den Reihen 9—16 verändert wurde. In den letzteren Reihen kommen überhaupt grössere Werte von λ für dieselbe Substanz als in den ersteren Reihen vor und zugleich fallen im allgemeinen die λ darstellenden Kurven etwas steiler. Man kann deshalb allgemein behaupten, dass *je durchdringender die Strahlung ist, um so langsamer nimmt ihr Durchdringungsvermögen mit wachsender Schichtdicke zu.*

Beim Gebrauch wird die Röhre allmählich härter und härter; man bemerkt auch im allgemeinen eine entsprechende Abnahme des Wertes von λ für dieselbe Substanz innerhalb der Reihen 1—8 und der Reihen 9—16.

Die genannten Eigenschaften der Röntgenstrahlung erklären sich gemäss mehreren Verfassern aus demselben Umstande, durch welchen Rutherford[1]) die Zunahme des Durchdringungsvermögens der Radium γ-Strahlen erklärt. Die Strahlung ist nicht homogen; wenn dieselbe durch eine Substanz geht, werden die weicheren Strahlen nach den Seiten zerstreut, während die härteren ihren Weg fortsetzen. Um je tiefer die Strahlung in eine Substanz eindringt, um so mehr weiche Strahlen sind nach den Seiten zerstreut worden und um so durchdringender ist die Strahlung geworden.

Numerisch könnte man die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten λ von der Schichtdicke d durch eine parabolische Gleichung darstellen. So erhält man z. B. in der zehnten Reihe mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die Gleichung

$$\lambda = 0{,}22878 - 0{,}00539\, d + 0{,}00012\, d^2. \tag{23}$$

Die folgende Tafel gibt einen Vergleich zwischen den beobachteten und den berechneten Werten.

Beobachtete und berechnete Absorptionskoeffizienten.

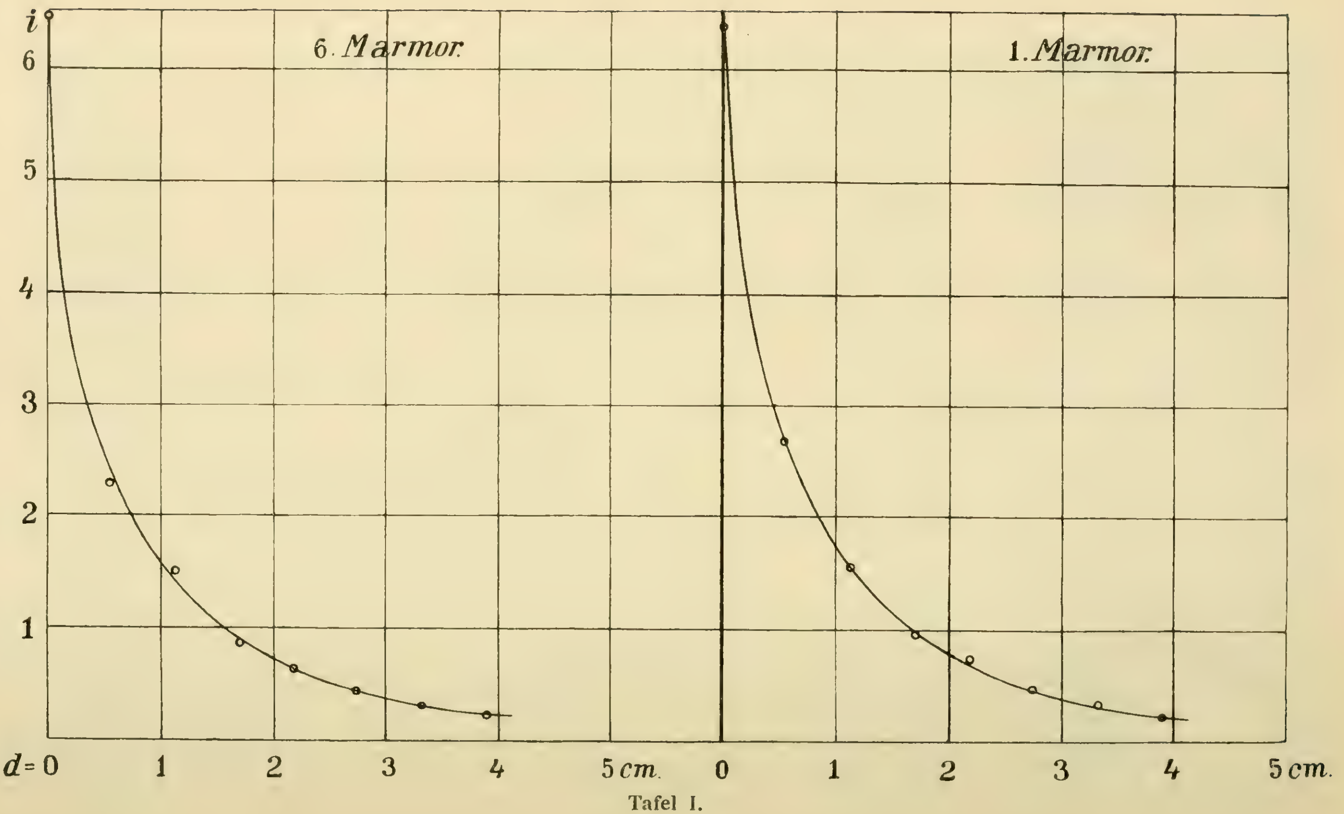
d in cm	λ beob.	λ berechn.	Diff. in Proz.
0	—	0,2288	—
3	0,215	0,2137	+ 0,60
6	0,199	0,2008	— 0,90
9	0,190	0,1900	0,00
12	0,181	0,1814	— 0,22
15	0,177	0,1749	+ 1,19
18	0,169	0,1706	— 0,95
21	0,169	0,1685	+ 0,30

Derartige Gleichungen wie die Gleichung (23) haben jedoch wenig Bedeutung, denn der Absorptionskoeffizient

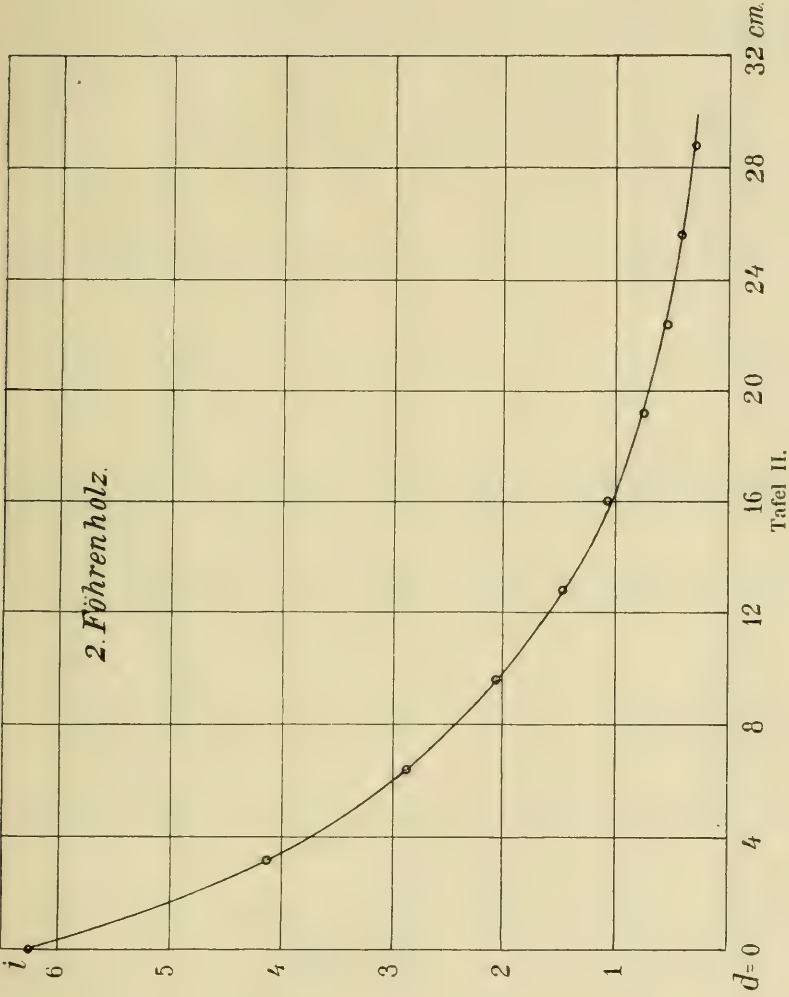
[1]) Handbuch der Radiologie, II, 1913, p. 219.

λ hängt ausser von der Schichtdicke von mehreren anderen Umständen, besonders aber von dem Atomgewicht der Substanz und von der Primärstrahlung ab.

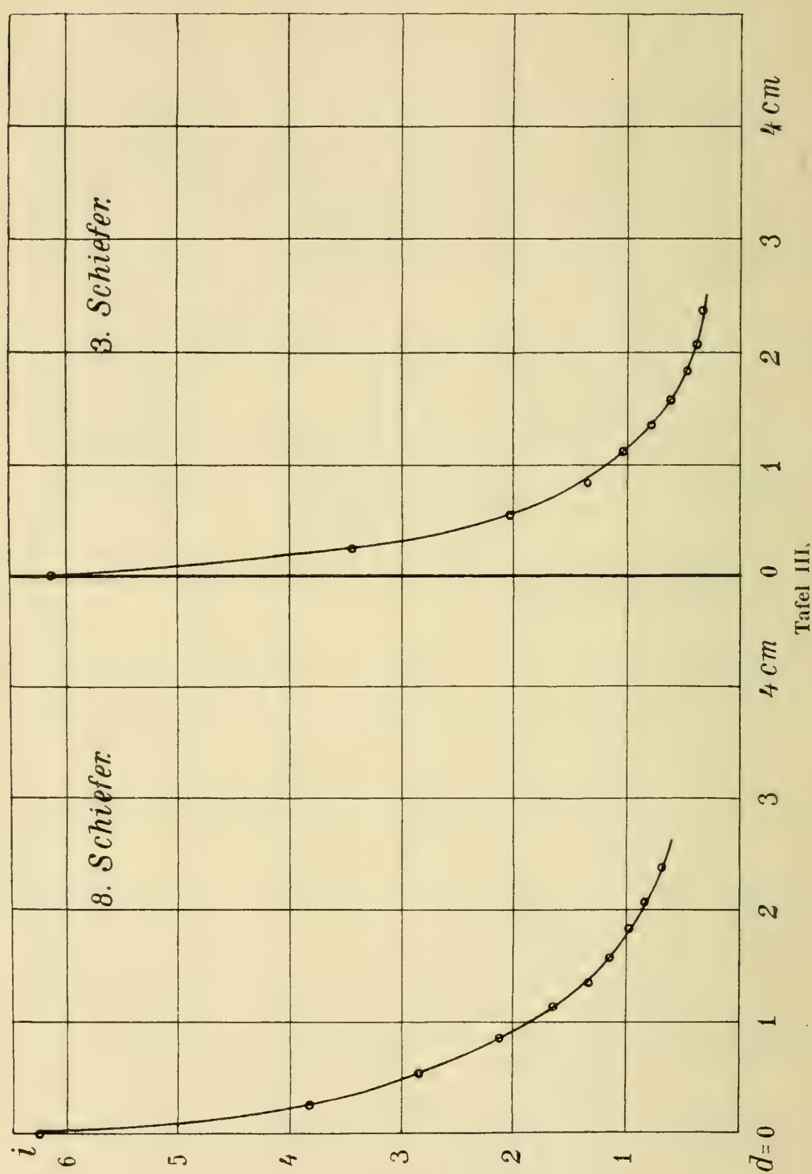
Die obige Arbeit ist im Jahre 1914 in dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.



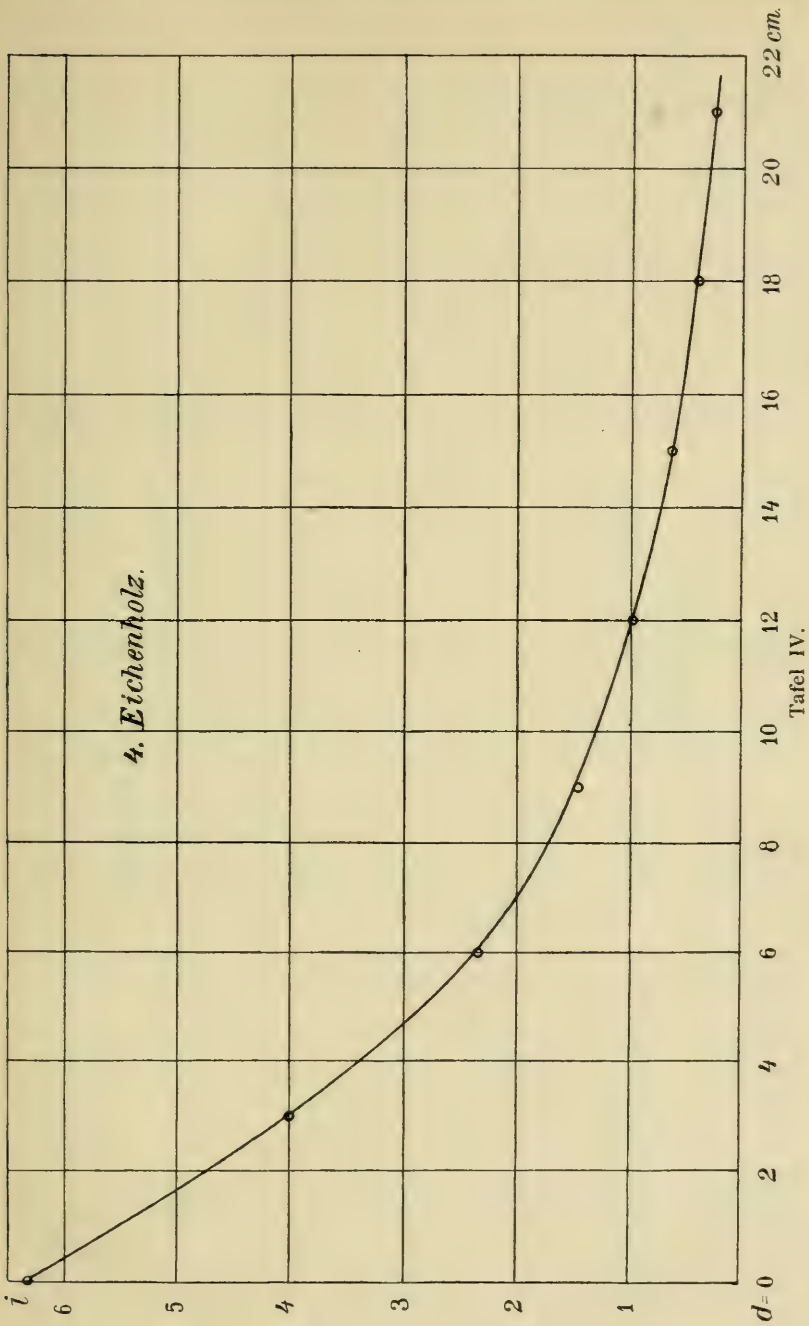
Tafel I.



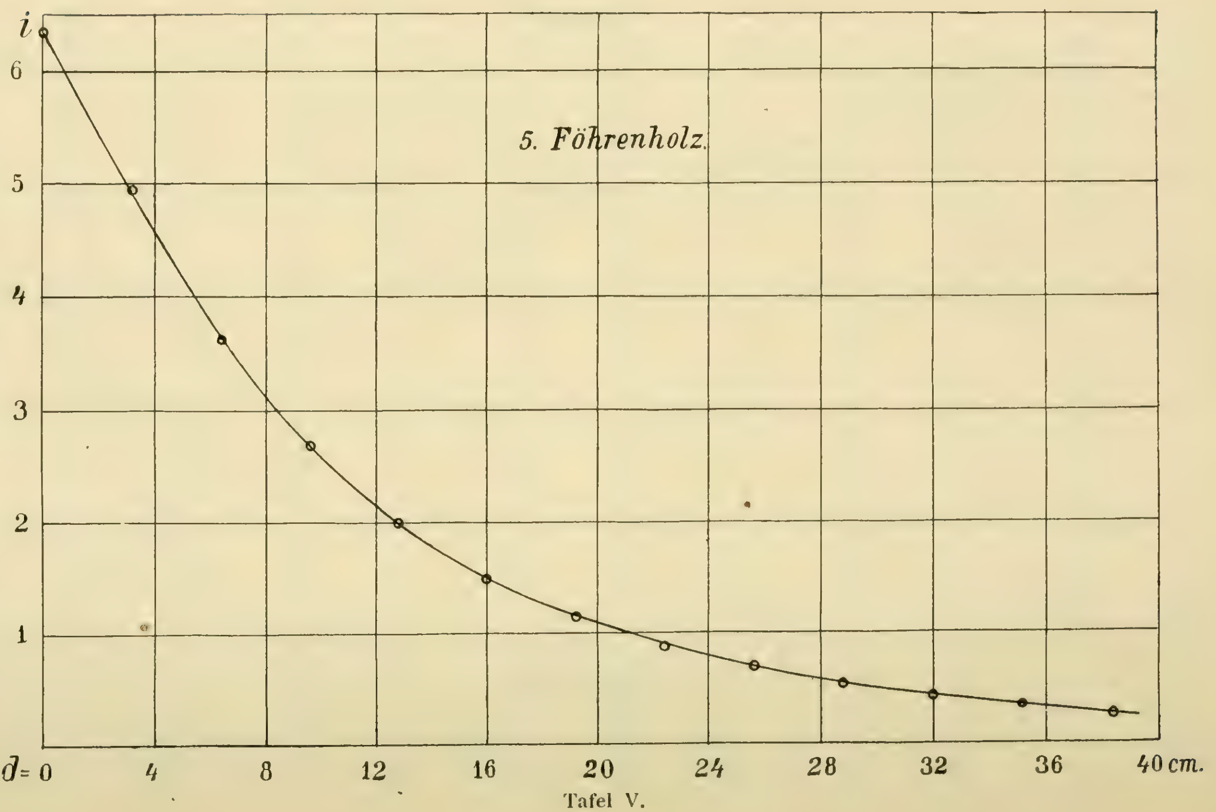
Tafel II.



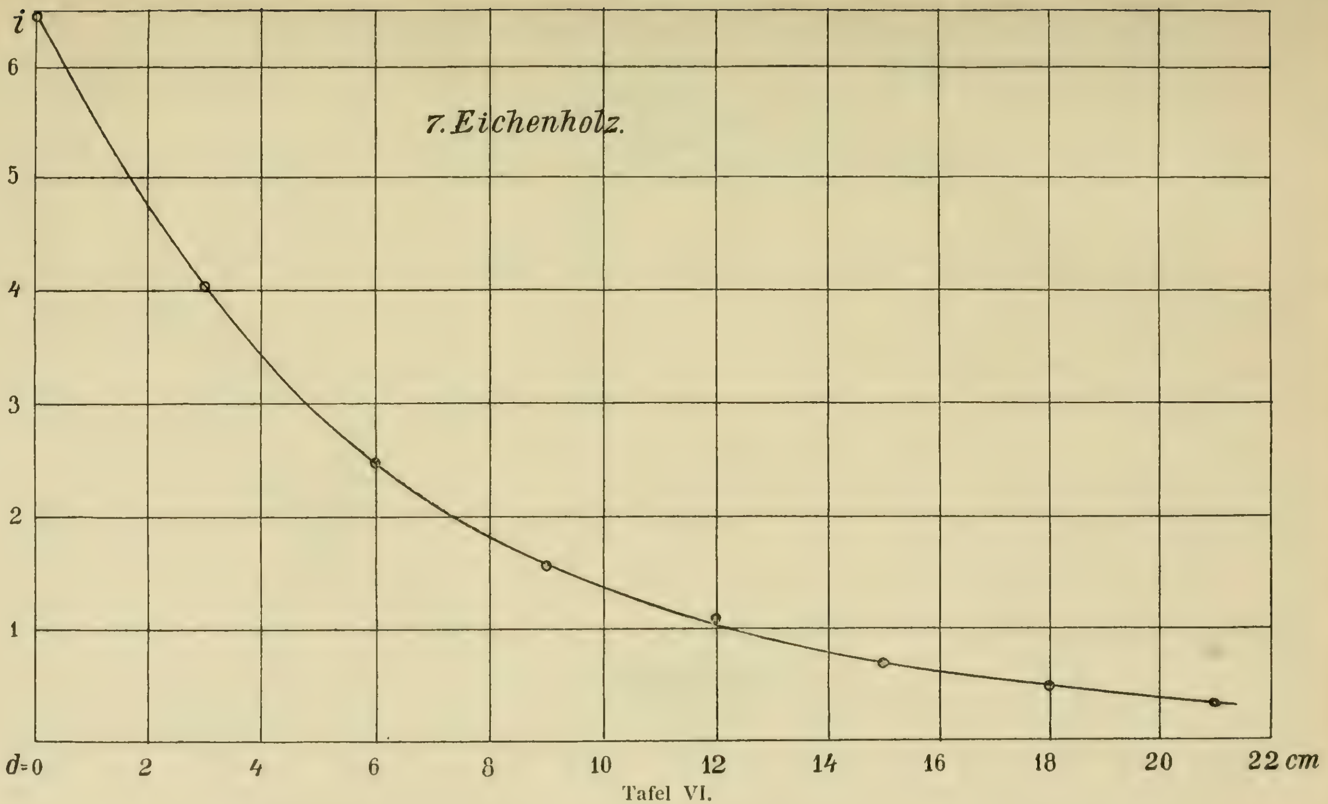
Tafel III.



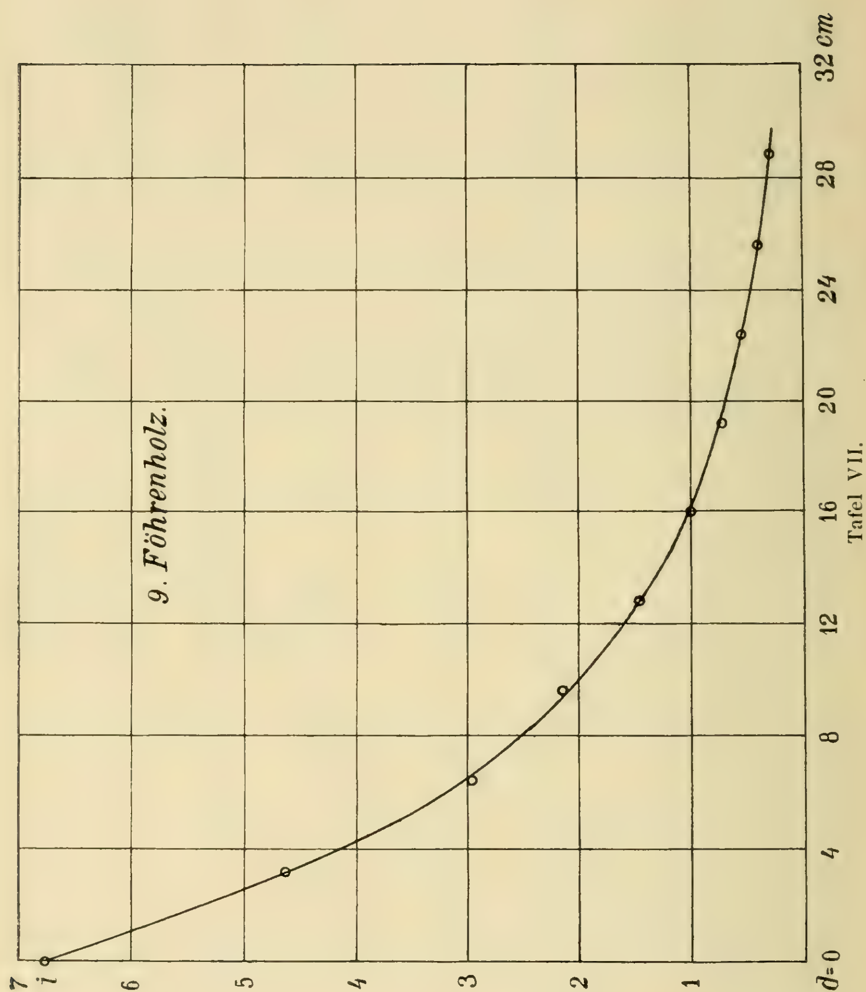
Tafel IV.

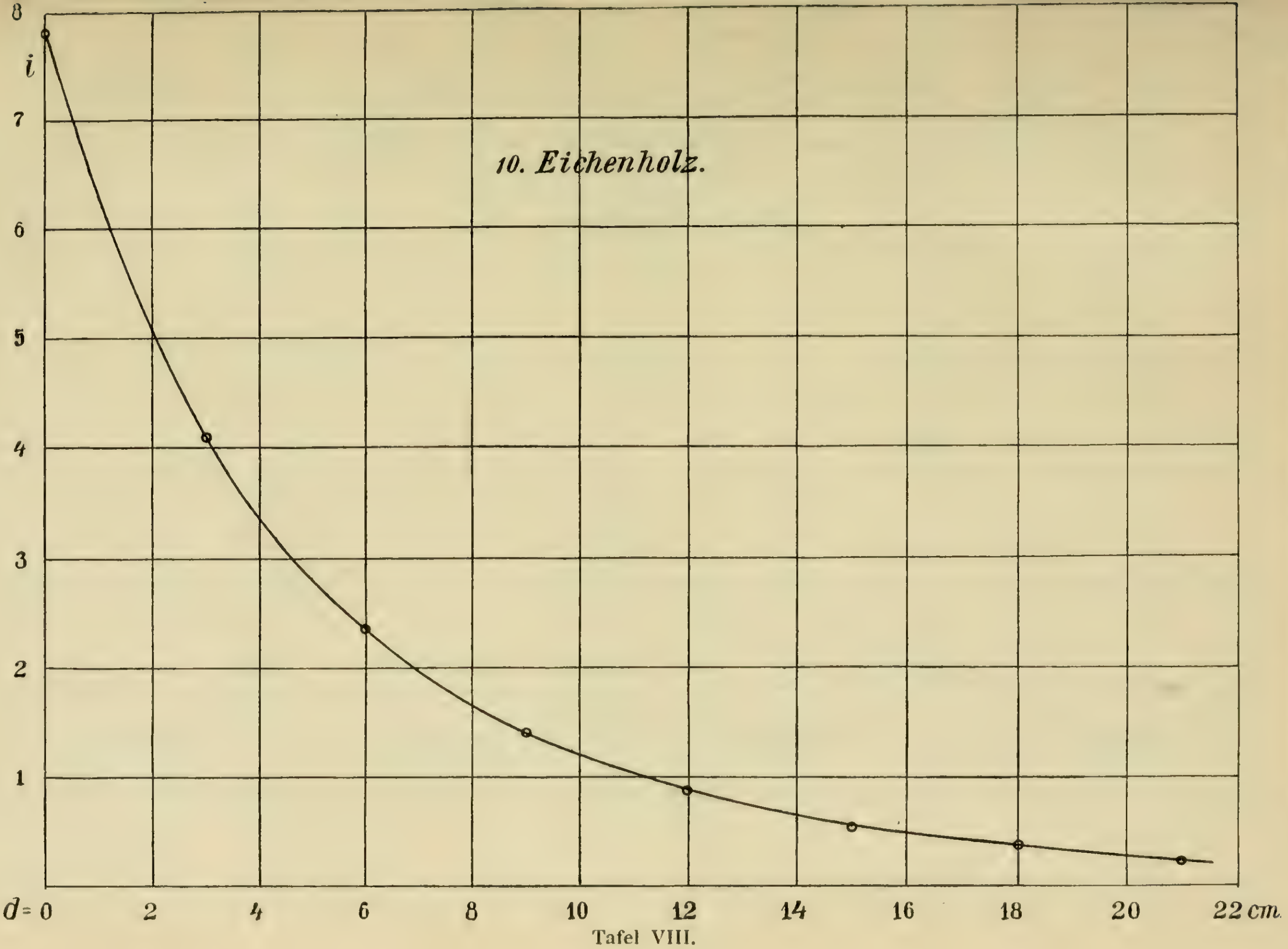


Tafel V.

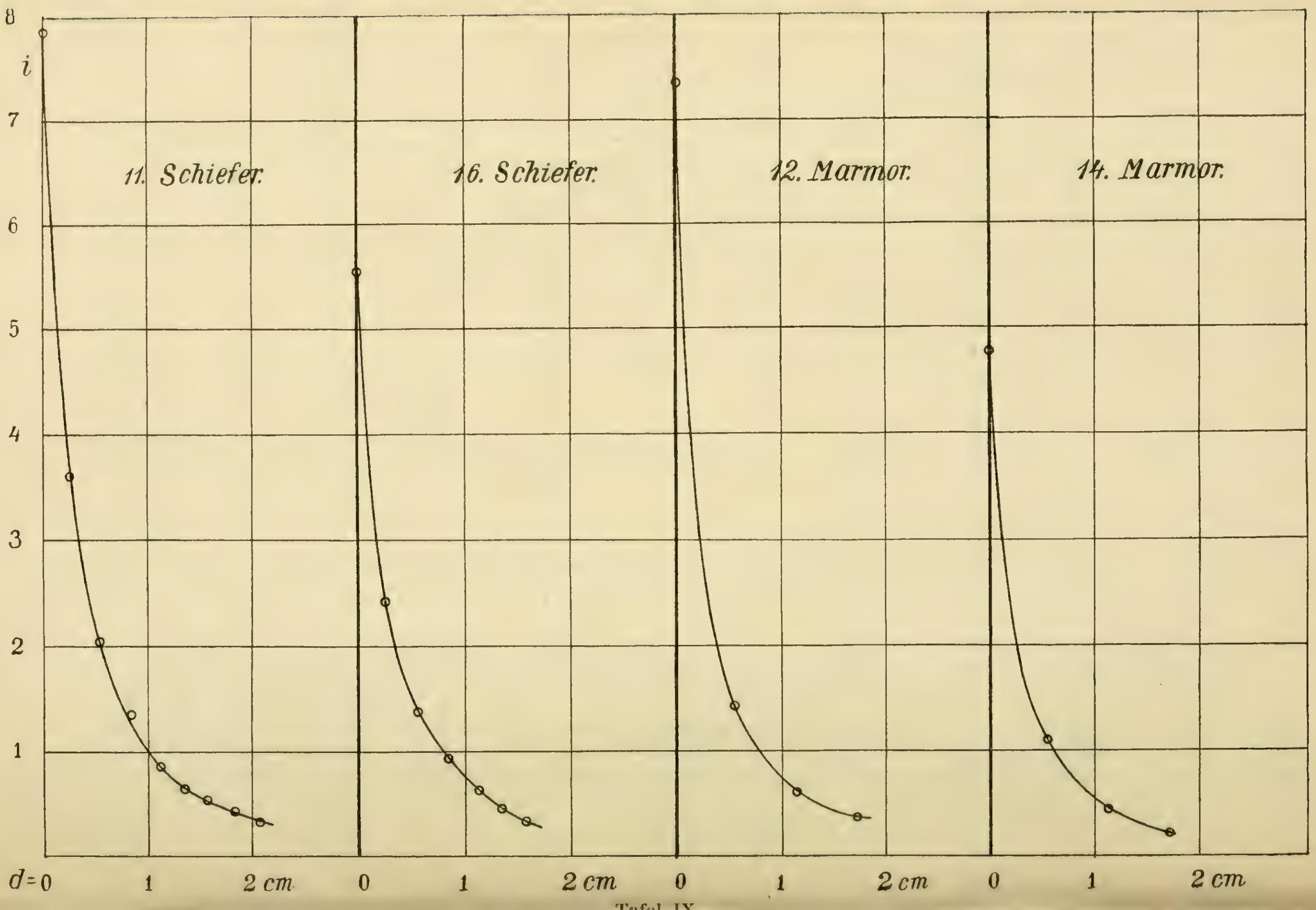


Tafel VI.

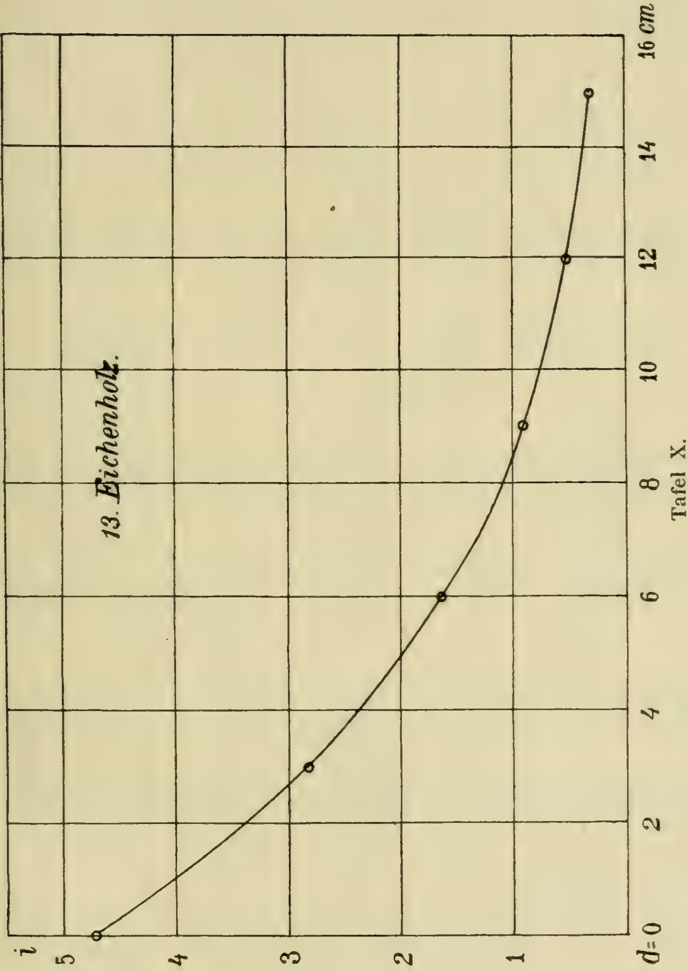

9. Föhrenholz.
Tafel VII.
i
7
6
5
4
3
2
1
d=0
4
8
12
16
20
24
28
32 cm



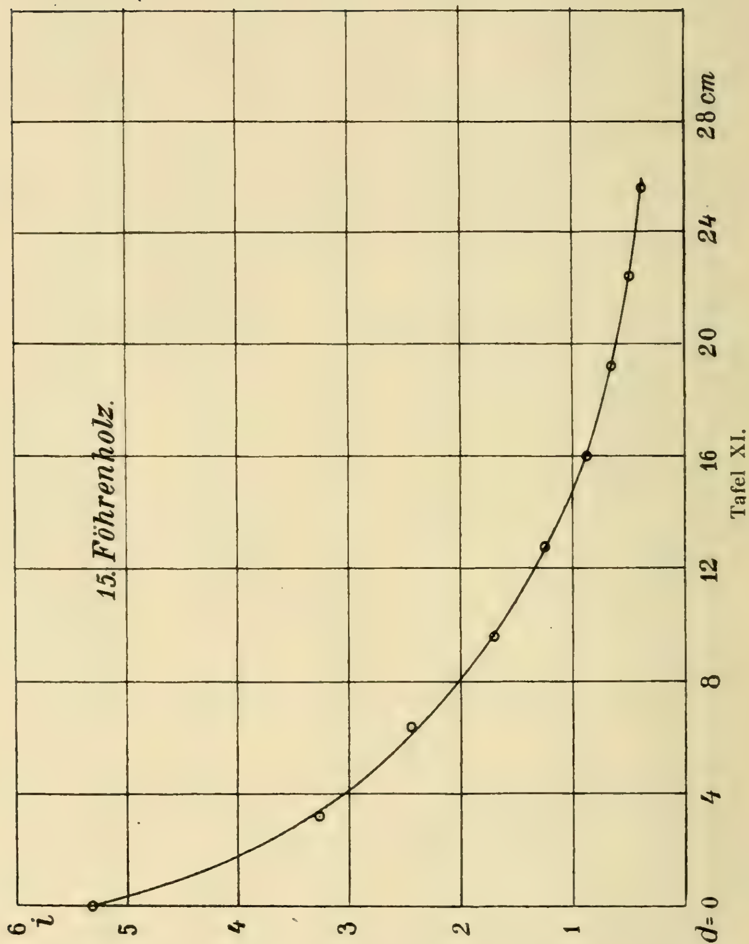
Tafel VIII.


i
8
7
6
5
4
3
2
1
11. Schiefer.
16. Schiefer.
12. Marmor.
14. Marmor.
d=0 1 2 cm
0 1 2 cm
0 1 2 cm
0 1 2 cm

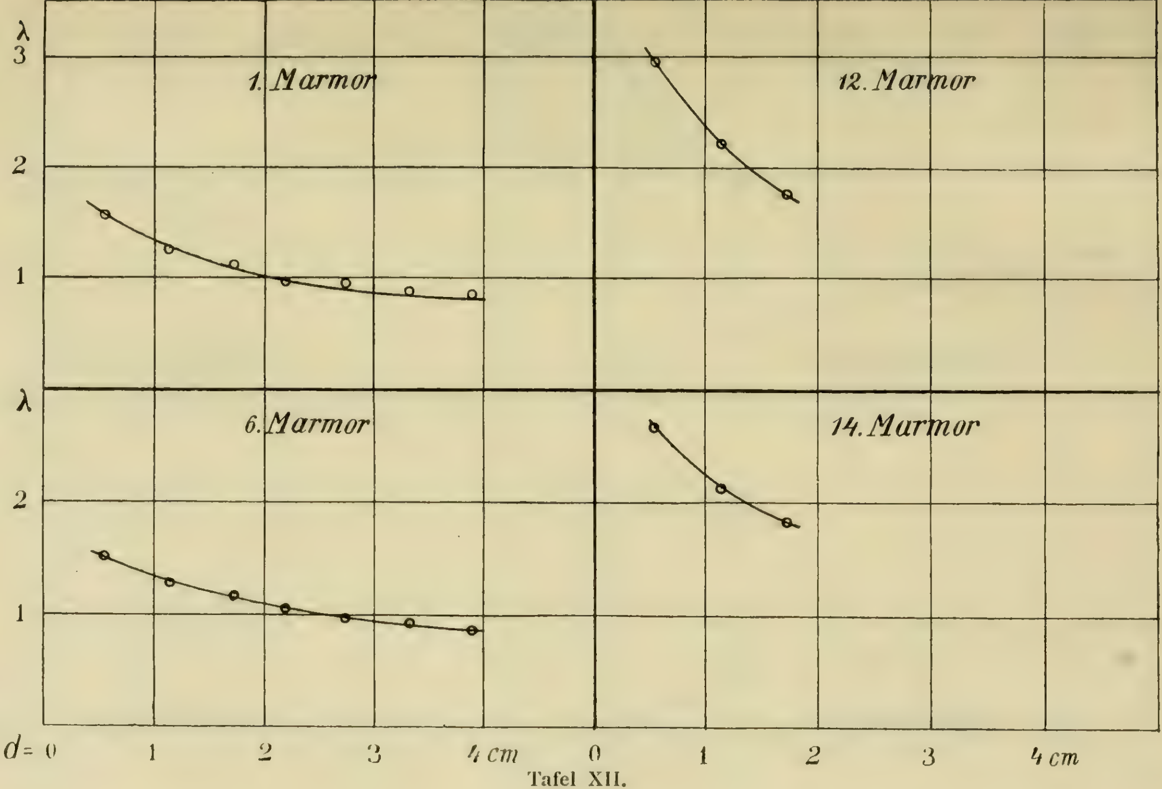
Tafel IX.



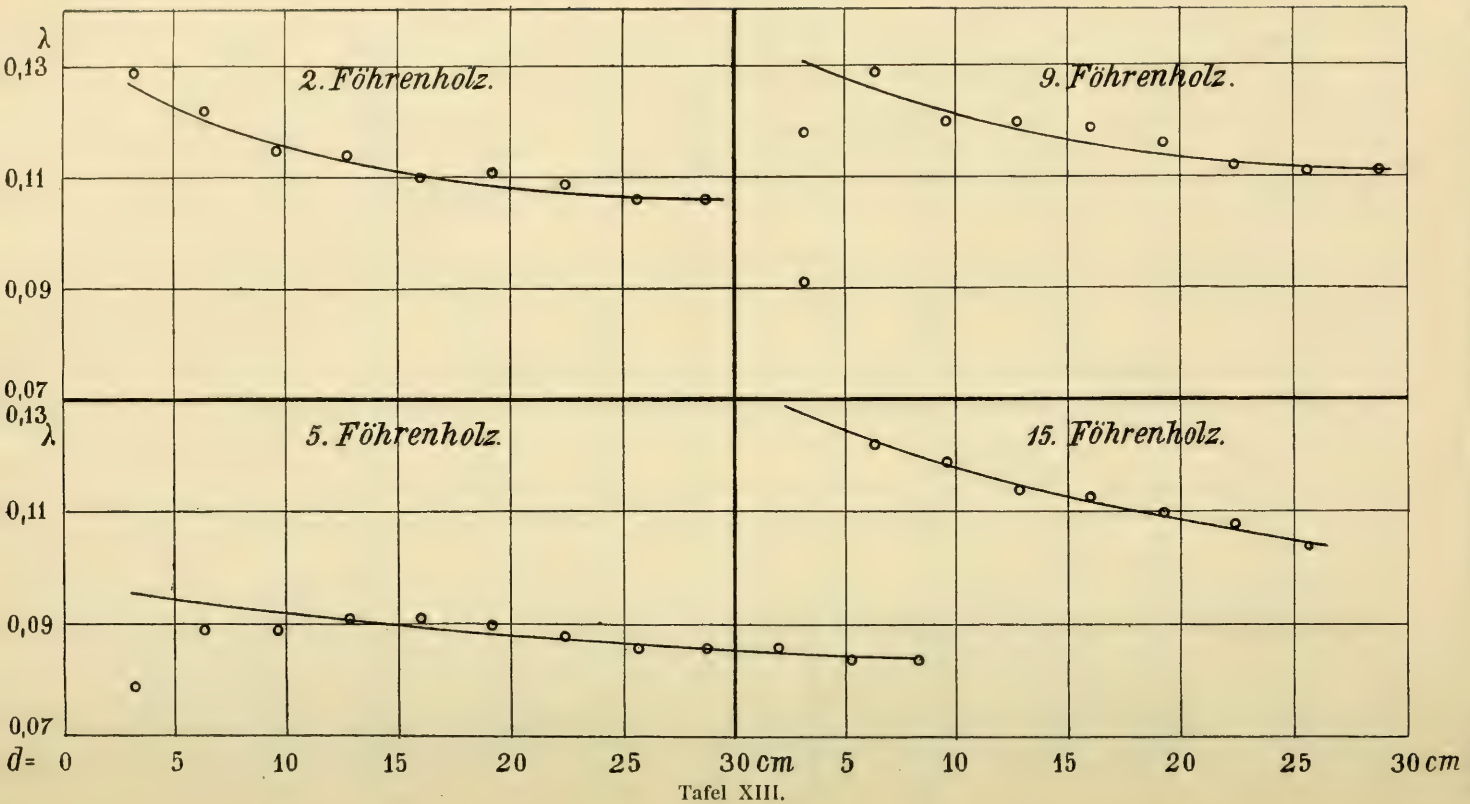
Tafel X.



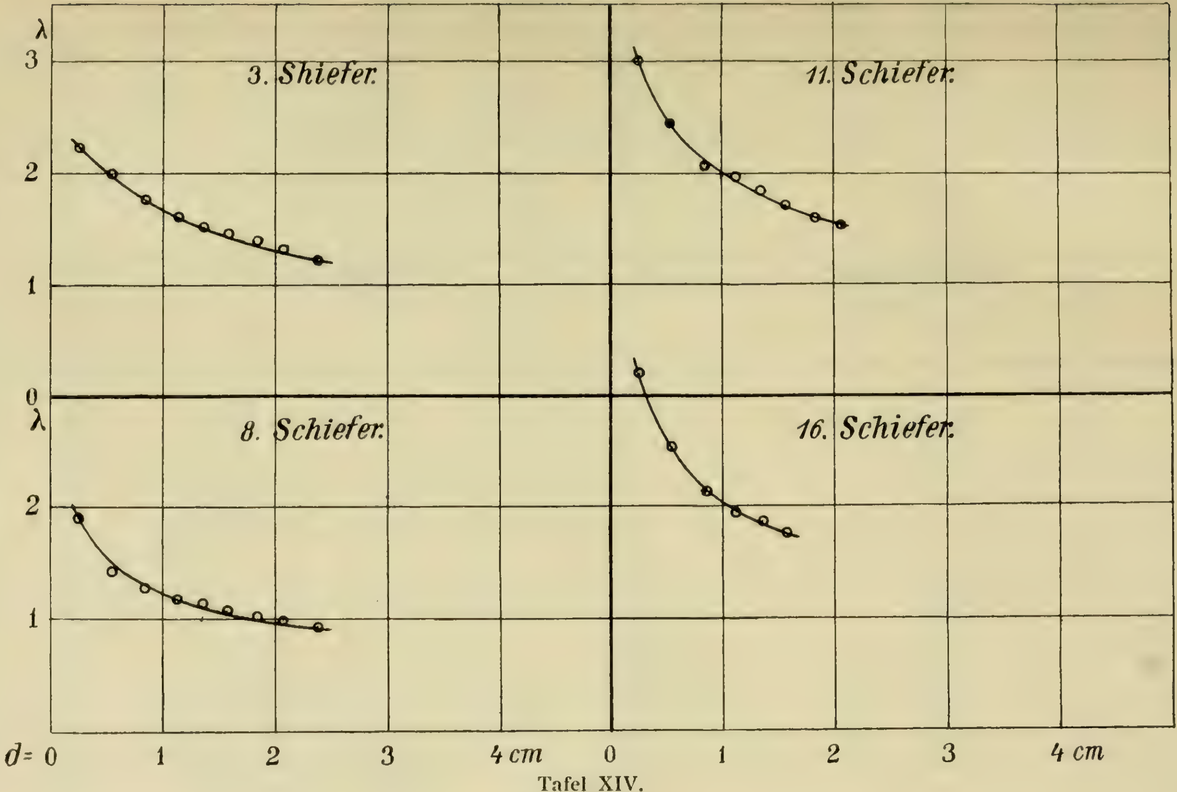
Tafel XI.


λ
3
2
1
1. Marmor
12. Marmor
λ
2
1
6. Marmor
14. Marmor
d = 0
1
2
3
4 cm
0
1
2
3
4 cm

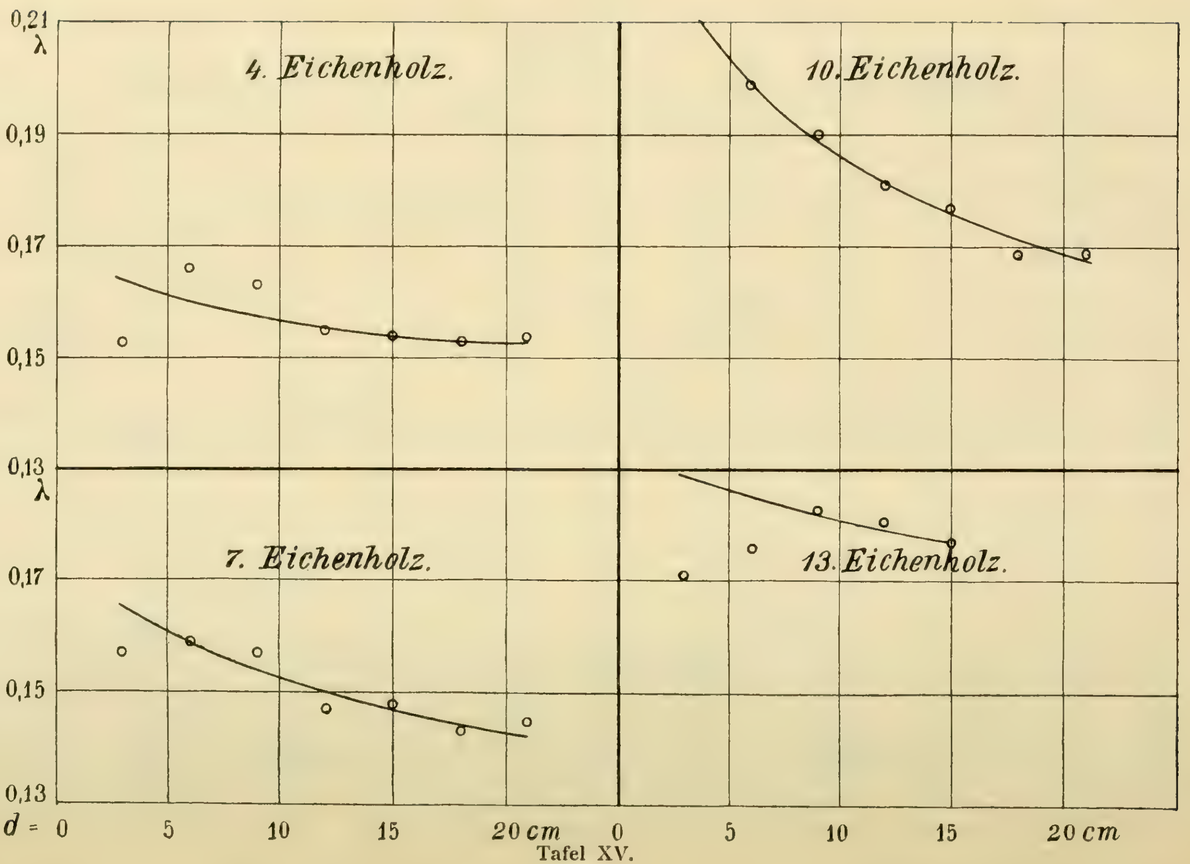
Tafel XII.


2. Föhrenholz.
9. Föhrenholz.
5. Föhrenholz.
15. Föhrenholz.
λ
0,13
0,11
0,09
0,07
0,13
λ
0,11
0,09
0,07
d = 0
5
10
15
20
25
30 cm
5
10
15
20
25
30 cm

Tafel XIII.


3. Shiefer.
11. Schiefer.
8. Schiefer.
16. Schiefer.
λ
3
2
1
0
λ
2
1
d = 0
1
2
3
4 cm
0
1
2
3
4 cm

Tafel XIV.


4. Eichenholz.
10. Eichenholz.
7. Eichenholz.
13. Eichenholz.
λ
0,21
0,19
0,17
0,15
0,13
d = 0
5
10
15
20 cm
Tafel XV.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 20.

Zur Kenntnis des Absorptionsvermögens des Erdbodens.

Von

Bertel Geitlin.

Die Erscheinungen bei der Absorption gelöster Stoffe im Erdboden sind recht verwickelt. Die neue Beleuchtung, welche denselben durch die kolloidchemische Forschung verliehen wurde, ist lange nicht genügend, um die Sache klar zu stellen, besonders weil die Gesichtspunkte der Agrikulturchemie dabei natürlicherweise wenig beachtet wurden. Um die Verhältnisse bei der Absorption von Kalziumsalzen näher kennen zu lernen, habe ich eine grössere Anzahl von Versuchen ausgeführt. Unten werden die Resultate einiger vorbereitenden Versuche mitgeteilt, bei denen Moorboden als Absorbens in Berührung mit einer Lösung von Kalziumchlorid gebracht wurde.

Der zu den Versuchen verwendete Boden enthielt, wie es sich erwies, einen Feuchtigkeitsgehalt von 61,0 %. Die Torf- und Humuskörper waren reichlich vorhanden, indem der Glühverlust nicht weniger als 91,17 % der Trockensubstanz betrug [1]).

Auf Empfehlung des Herrn Prof. A. Rindell wurden Reihen mit wechselnden Bodenmengen bei konstantem Volu-

---

[1]) Die Bodenprobe rührte aus einem der agrikulturökonomischen Versuchsanstalt bei Dickursby gehörendem Moore her.

men der Lösung sowie konstanter Anfangskonzentration ausgeführt. Einige in dieser Weise erhaltenen Resultate bilden den Gegenstand dieser vorläufigen Mitteilung.

Bei den Versuchen wirkten Boden und Lösung auf einander in Glasflaschen, welche im Thermostaten bei 25° C rotierten. Die Glasflaschen waren während mehrerer Stunden mit Wasserdampf ausgekocht worden, um etwa vorkommende leichter lösliche Kieselsäure, Kalk u. a. zu entfernen. Während der Versuche waren sie mit paraffinierten Korkstopfen verschlossen. Nach 24 Stunden wurden sie in einem anderen Termostaten bei derselben Temperatur um die Lösung klar zu machen hingestellt.

In einer ersten Versuchsreihe war der Boden durch Auftrocknen bei 105—110° C während zwei Tagen von Feuchtigkeit befreit. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Werte der Konzentrationen sowie der Absorption der gelösten Stoffe sind in Milliäquivalenten pro Liter angegeben.

Versuchsreihe I.

Wassergehalt des Bodens = 0 %.

N:o	Boden g/l	$\frac{CaCl_2}{2}$ Anfangs-konz.	$\frac{Ca}{2}$		Cl	
			Endkonz.	Absorption	Endkonz.	Absorption
1	9,74	197,68	199,50	—1,82	195,10	2,58
2	19,48	197,68	197,00	0,68	196,20	1,48
3	38,96	197,68	196,26	1,42	197,20	0,48
4	77,92	197,68	195,80	1,88	198,90	—1,22

Die Zahlen zeigen zunächst, dass das gelöste Salz bei der Absorption zersetzt wird, da die Bestandteile, Kalzium und Chlor, in der Endkonzentration nicht mehr in äquivalenten Mengen vorhanden sind.

Dass die Salze von dem Boden nicht ohne Zersetzung absorbiert werden, war schon längst bekannt. Die Ergebnisse der Erfahrung gehen im allgemein daraushin aus, dass nur das Kation absorbiert wird. Hierbei wurde ferner noch beobachtet, dass die aus der Lösung weggenommene Kationen-Menge durch Kationen aus dem Boden ersetzt wird.

Die Kolloidchemie erklärt die Absorption als eine von der Ladung der Ionen bedingte Erscheinung, wo diese durch die Ladung entgegengesetzten Vorzeichens von Kolloiden angezogen werden. Weil es bei den Absorptionserscheinungen häufig vorkommt, dass die Lösung eines Neutralsalzes sauer wird, sprechen die Kolloidchemiker auch von einer Absorption der Basen, und man sieht nicht selten, dass die letzteren mit den Kationen verwechselt werden.

Wenn wir nun zu den Ergebnissen der Reihe I zurückkehren, finden wir, dass die Absorption von Kalzium mit den gegen dasselbe Volumen der Lösung verwendeten Bodenmengen zunimmt, sowie dass die Absorption für Chlor, welche anfangs merkbar positiv ist, gleichzeitig abnimmt um zuletzt negativ zu sein. Aus der graphischen Darstellung des Verlaufes (Seite 7) ersieht man, dass die Linie für die Konzentration des Chlors die Abszissenachse in einem Punkt schneidet, ungefähr 51 gr trockenem Boden per Liter Lösung entsprechend, während dieser Bodenmenge eine positive Absorption für Kalzium von c:a 1,5 Milliäquivalenten entspricht.

Die Gleichgewichtskonzentrationen beim Versuch 4 ist für Chlor grösser als die Anfangskoncentration. Zur Erklärung dieser Beobachtung liegt wohl die Annahme am nächsten, dass dieser Ueberschuss von Chlor in der Lösung aus dem Boden herrührt. Bei angestellter Untersuchung konnte aber in dem letztgenannten kein Chlor nachgewiesen werden. Ein Uebergang in angedeuteter Richtung ist somit ausgeschlossen. Die einzige Erklärung, die übrig zu bleiben scheint ist, dass die beobachtete Steigerung dadurch herbeigeführt wurde, dass der Boden aus der Lösung einen Teil des Wassers ohne darin befindliches Chlor aufgenommen hat.

Wenn es richtig ist, dass das Absorbens einen gewissen Teil des Wassers aufnehmen kann, ist es einleuchtend, dass die bei der Berechnung der Absorptionswerte gemachten Voraussetzungen nicht richtig waren, denn hierbei wurde angenommen, dass das Volumen der Lösung und somit auch die Menge des Solvens durch die Berührung mit dem Boden nicht verändert worden sei. Auch der Verlauf der Chlorkurve gibt zu erkennen, dass in der genannten Voraussetzung ein Fehler vorliegt, denn es ist ohne weiteres klar, dass die aus der Lösung aufgenommene Chlormenge durch einen Zusatz von Absorbierendem Material nicht reduziert werden kann. Im Gegenteil ist ein Zuvachs, der für gleiche Gleichgewichtskonzentrationen der Bodenmenge proportional sein muss, zu erwarten.

Von Interesse ist, dass man schon früh negative Absorptionen konstatiert hat, obgleich man die Bedeutung solcher Ergebnisse leider nicht eingesehen hat. So fand A. König [1]) bei Versuchen mit Moorboden und Alkalichloriden eine so grosse Steigerung der Chlorkoncentration, dass dieselbe aus dem Chlorgehalt der verwendeten Bodenarten nicht herrühren konnte. Nach ihm kann dieser Umstand nur dadurch erklärt werden, dass der Moorboden Wasser aus der Lösung absorbiert hatte. Lagergren [2]), welcher bei Versuchen mit Thierkohle und Natrium- resp. Kaliumchloridlösungen ebenfalls eine negative Absorption konstatierte, haltet, dass diese von dem grossen Drucke in der nächsten Lösungsschicht des Absorbens und darauf bedingter verschiedenen Lösligkeit beruht.

Um die vom Boden absorbierte Wassermenge wenigstens annähernd bestimmen zu können habe ich noch einige neue Versuchsreihen ausgeführt. Zu diesen Versuchen wurde dieselbe Bodenprobe verwendet wie in der Reihe I, nur wurde der Feuchtigkeitsgehalt in den verschiedenen Reihen verschieden gehalten. In der Reihe II betrug der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens 10,25 % und derselbe wurde dadurch

[1]) Landw. Vers. XXVI. 1881, s. 400.

[2]) Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handl. XXIV, II. N:o 4. (1899).

erzielt, dass der ursprünglich sehr wasserreiche Boden während zwei Tagen in Sonnenschein hingestellt wurde. Die Reihe III wurde bei einem Wassergehalt des Bodens von 33,3 % ausgeführt, und bei Reihe IV kam der Boden mit seiner natürlichen hohen Feuchtigkeit (61,0 %) zur Anwendung.

Die Versuchszahlen sind unten mit ähnlicher Bezeichnung wie früher zusammengestellt:

Versuchsreihe II.

Wassergehalt des Bodens = 10,25 %.

N:o	Boden g/l	Trockensubstanz g/l	$\frac{CaCl_2}{2}$ Anfangskonz.	$\frac{Ca}{2}$		Cl	
				Endkonz.	Absorption	Endkonz.	Absorption
5	10,85	9,74	197,68	196,69	0,99	195,60	2,08
6	21,71	19,48	197,68	—	—	—	—
7	43,41	38,96	197,68	194,90	2,78	195,60	2,08
8	86,82	77,92	197,68	194,01	3,67	195,10	2,58

Die Bodenmengen waren, wie Kolumne 2 zeigt, so gewählt, dass die Menge Trockensubstanz pro Liter Lösung den Versuchen der Reihe I entsprechend wurden.

Versuchsreihe III.

Wassergehalt des Bodens = 33,3 %.

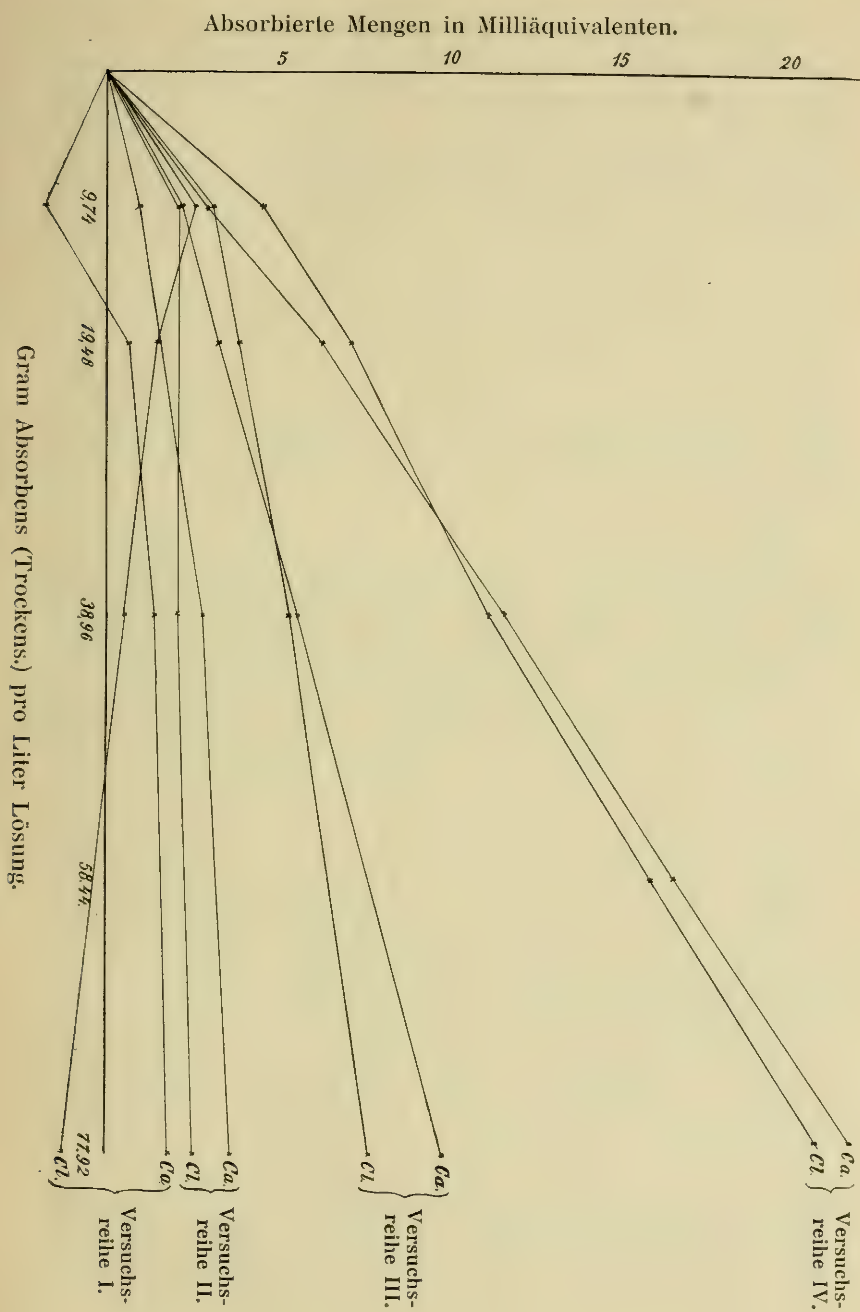
N:o	Boden g/l	Trockensubstanz g/l	$\frac{CaCl_2}{2}$ Anfangskonz.	$\frac{Ca}{2}$		Cl	
				Endkonz.	Absorption	Endkonz.	Absorption
9	14,60	9,74	197,68	195,44	2,20	194,60	3,08
10	29,21	19,48	197,68	194,36	3,32	193,80	3,88
11	58,41	38,96	197,68	192,05	5,63	192,30	5,38
12	116,82	77,92	197,68	187,60	10,08	189,80	7,88

Versuchsreihe IV.

Wassergehalt des Bodens = 61,0 %.

N:o	Boden g/l	Trocken-substanz g/l	$\frac{CaCl_2}{2}$ Anfangs-konz.	$\frac{Ca}{2}$		*Cl*	
				Endkonz.	Absorp-tion	Endkonz.	Absorp-tion
13	25,0	9,74	197,68	194,72	2,96	193,07	4,61
14	50,0	19,48	197,68	191,34	6,34	190,49	7,19
15	100,0	38,96	197,68	185,99	11,69	186,48	11,20
16	150,0	58,44	197,68	181,18	16,50	181,84	15,84
17	200,0	77,92	197,68	176,20	21,58	177,14	20,54

Die obigen Ergebnisse sind sämtlich auf Seite 11 graphisch dargestellt worden. Man findet, dass die Kurven um so steiler ansteigen, je mehr Feuchtigkeit der Boden vor der Berührung mit der Lösung enthielt. Aus diesen Versuchen mit wechselnden Bodenmengen bei konstantem Volumen der Lösung und mit wechselndem Wassergehalt des Bodens in den verschiedenen Versuchsreihen kann die absorptiv aufgenommene Wassermenge wenigstens annähernd berechnet werden. Wenn wir uns die hier obwaltenden Verhältnisse vorstellen wollen, müssen wir denken, dass jede neu hinzukommende Menge des Bodens dasselbe Absorptionsvermögen besitzt. Hieraus folgt, dass bei gleichen Endkonzentrationen die Absorption der Menge des Absorbens proportional sein muss. Diejenige Reihe, wo die graphische Darstellung der Resultate den Charakter einer geraden Linie erhält oder einer Kurve, die davon nur unbedeutend abweicht, den etwas ungleichen Schlusskonzentration entsprechend, gibt uns die Procentzahl der von dem Boden aufgezogenen Wassermenge. Schliesslich kann man sich auch denken, dass aus nur einer ausgeführten Versuchsreihe die gesuchte Wasserprozentzahl sich berechnen lässt.


Absorbierte Mengen in Milliäquivalenten.
5
10
15
20
Gram Absorbens (Trockens.) pro Liter Lösung.
9,74
19,48
38,96
58,44
77,92
Cl.
Ca.
Cl.
Ca.
Cl.
Ca.
Cl.
Ca.
Versuchsreihe I.
Versuchsreihe II.
Versuchsreihe III.
Versuchsreihe IV.

Unsere Kurven zeigen, dass Reihe IV mit 61 % Wasser im Boden die genannten Forderungen am nächsten erfüllt. Nach dem oben angeführten dürfen wir annehmen, dass die Konzentrationsveränderungen in dieser Reihe den von dem Boden tatsächlich absorbierten Mengen von Kalzium und Chlor am nächsten entsprechen. Der verwendete Moorboden besitzt somit die Fähigkeit, ziemlich grosse Mengen Wasser aus der Lösung aufzunehmen. Man findet also, dass die Absorption von sowohl Kalzium als Chlor beträchtlichere Werte erreicht, als man auf Grund früherer Versuche erkannt hat. Die Nichtbeachtung der Rolle des Wassers bei der Absorption hat verursacht, dass man bei der Bestimmung des Absorptionsvermögens von Bodenarten nur geringe Werte ermittelt hat, obgleich schon die praktischen Erfahrungen mit Düngemitteln anderes erwarten liessen.

Unsere Versuche ergeben noch weiter, dass die Absorption für Kalzium besonders bei Verwendung von grösseren Mengen Absorbens etwas höhere Werte erreicht als für Chlor. Dies steht auch in voller Uebereinstimmung mit den Ergebnissen älterer Versuche, wonach das Kation des Absorbendum gegen im Absorbens befindliche Kationen ausgetauscht wird, während das Anion nicht aufgenommen wird. Ob hierbei wirkliche chemische Umsetzungen im Hinblick auf das Kalzium stattfinden oder ob die Erscheinungen durch molekulare Kräfte des Oberflächenanziehens bedingt sind, ist eine Frage, die einstweilen keineswegs für völlig klar gemacht angesehen werden kann. Was die Absorption des Chlors betrifft, ist eine chemische Umsetzung ausgeschlossen, da ja der Boden keine Bestandteile enthält, die in Wasser unlösliche Chloride bilden können. Hier dürften somit ausschliesslich die oberflächenenergetischen Kräfte wirksam zu sein und es ist meine Absicht, die hierher gehörenden interessanten Erscheinungen zum Gegenstand eingehender Studien zu machen.

Nachdem die Menge des absorptiv gebundenen Wassers in oben angedeuteter Weise bestimmt war, habe ich einige Versuche ausgeführt, um die für die Berührung der Kalziumchloridlösung mit dem Moorboden geltende Absorp-

tionsisotherme zu finden, welche den zusammenhang zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen im Absorbens und der Umgebenden Lösung bei konstanter Temperatur darstellt.

Der Absorptionsisotherme gibt man gewöhnlich die Form einer Exponentialgleichung, die z. b. nach Freundlich[1]) folgendes Aussehen hat:

$$\frac{x}{m} = \alpha C^{\frac{1}{p}},$$

wo C die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Stoffes in der das Absorbens umgebenden Lösung bezeichnet, x die absorbierte Menge, m die Menge Absorbens und also $\frac{x}{m}$ die Konzentration des gelösten Stoffes im Absorbens oder die sogenannte Oberflächenkonzentration. α und p sind Konstanten, deren Grösse von der Natur des absorbierten Körpers, von der Temperatur und anderen Umständen abhängig ist. Der Wert von $\frac{1}{p}$ schwankt gewöhnlich zwischen 0,5 und 0,8. Ausnahmsweise und zwar in gewissen Spezialfällen bei der Absorption von Gasen hat sich $\frac{1}{p}$ grösser erwiesen und nähert sich dem Werte 1. Für $\frac{1}{p}=1$ verliert die angeführte Gleichung den Charakter einer Exponentialgleichung und gibt dann den Ausdruck für das bekannte Gesetz von Henry. Das Verhältnis zwischen der Konzentration des gelösten Stoffes im Absorbens und in der Lösung ist dann konstant bei jeder beliebigen Konzentration der Lösung.

In der letzten Reihe wurde der Boden mit natürlicher Feuchtigkeit (61,0 %) verwendet und zwar in Mengen von 100 gr. (=39 gr. Trockensubstanz) pro Liter Lösung. Bei der Berechnung der Absorptionen wurde die genannte Was-

[1]) Zeitschr. f. Physik. Chemie, 57, 1907, 390.

sermenge nicht in Betracht gezogen sondern unserer oben angeführten Hypothese gemäss als indifferentes, von dem Boden aufgenommenes Wasser betrachtet. Die Konzentration der zugesetzten Lösung wurde, wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht, innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiert.

Versuchsreihe V.

Wassergehalt des Bodens $= 61,0$ %.

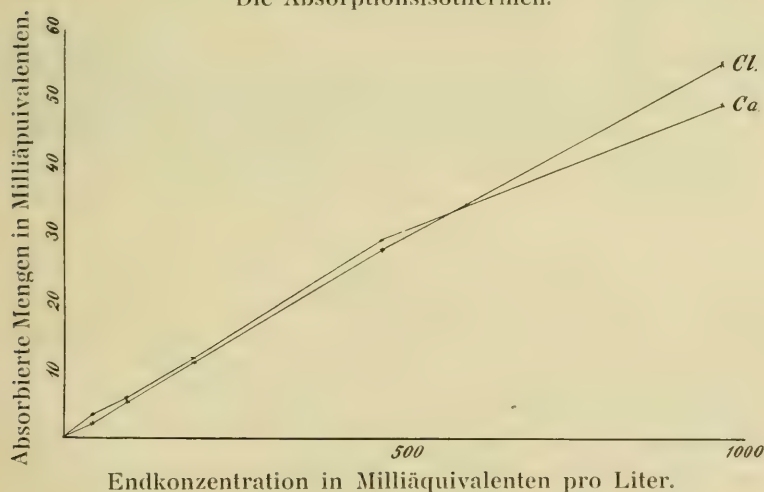
100 gr. (= 39 gr. Trockensubstanz) pro Liter Lösung.

N:o	$\frac{CaCl_2}{2}$ Anfangs-konz.	$\frac{Ca}{2}$		Cl	
		Endkonz.	Absorption	Endkonz.	Absorption
18	49,42	46,32	3,10	47,02	2,40
19	98,84	93,35	5,49	93,75	5,09
15	197,68	185,99	11,69	186,48	11,20
20	494,20	464,95	29,25	466,39	27,81
21	988,40	938,52	49,88 (?)	931,98	56,42

Man findet, dass die absorbierten Mengen von Kalzium und Chlor der Gleichgewichtskonzentration der umgebenden Lösung nahezu proportional ansteigen. Dieses Verhältnis tritt aus der graphischen Darstellung (S. 11) noch deutlicher hervor, wo die Absorptionskurven sich einer Geraden nähern. Wenn man aus dieser Reihe die Werte des Verteilungskoefficienten $\frac{x}{m} : C$ berechnet, erhält man für die Verhältnisse des Chlors folgende Zahlen:

N:o	C	x	$\frac{x}{m}$	$\frac{x}{m} : C$
18	47,02	2,40	61,5	1,31
19	93,75	5,09	130,5	1,39
15	186,48	11,20	287,2	1,54
20	466,39	27,81	713,1	1,53
21	931,98	56,42	1446,7	1,55

Wie man sieht, ist der Verteilungskoefficient besonders bei den höheren Konzentrationen konstant, weshalb die Absorption also in Uebereinstimmung mit Henrys Verteilungsgesetz vor sich gegangen ist. Die etwas geringeren Werte bei den niedrigsten Konzentrationen können auf Analysfehler beruhen, indem hier schon kleine Abweichungen im Werte



der Absorption beträchtliche Veränderungen des Koefficienten herbeiführen.

Die erzielten Resultate können in folgenden Hauptpunkten kurz zusammengefasst werden.

1:o Bei Absorptionsversuchen mit Moorboden als Absorbens und Kalziumchlorid in Wasserlösung als Absorbendum erschien in gewissen Fällen eine negative Absorption.

2:o Da die negative Absorption, wenigstens inbezug auf Chlor, nicht davon herrühren kann, dass der Boden Chlor abgegeben hätte, muss angenommen werden, dass der Boden aus der Lösung Wasser aufgenommen hat.

3:o Die Versuche beweisen, dass unser Bodenmaterial in dieser Weise ziemlich grosse Mengen von Wasser binden kann. Zur Bestimmung des wirklichen Absorptionsvermögens von Boden ist es nötig, die Menge des absorptiv gebundenen Wassers zu beachten.

4:o Unsere in solcher Weise berechneten Versuche scheinen nachzuweisen, dass die bei der Absorption stattfindene Verteilung des gelösten Stoffes hauptsächlich nach dem Gesetz von Henry vorsichgeht.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochgeschätzten Lehrer Herrn Prof. Dr. Arthur Rindell, der die Anregung zu meiner Arbeit gab und im Laufe derselben mir mit Ratschlägen und Auskunft beigestanden hat, schon hier meine Dankbarkeit zu bezeugen.

Helsingfors. Agrikulturchemisches Laboratorium der Universität. 1914.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 21.

Bestimmungen des Ammoniakgehaltes im Wasser der Finnland umgebenden Meere.

Orientierende Untersuchung

von

KURT BUCH.

Inhalt.

---

1. Die Methode.

Vor kürzerer Zeit wurde von R. Witting[1]) eine neue Methode mitgeteilt geringe Ammoniakmengen mit grösserer Genauigkeit, als bisher möglich war, und unter Vermeidung von Destillation, zu bestimmen. Dieselbe gründet sich auf die Bestimmung der Abhängigkeit der Farbe eines mit Nesslers Reagens versetzten Wassers vom Ammoniakgehalte, wobei als Mass für die Farbe die mit einem Spektrophotometer exakt zu bestimmende Lichtabsorption benutzt

---

[1]) R. Witting: Zur Methodik der bestimmung von geringen Ammoniakmengen mit besonderer Berücksichtigung der Meerwasseranalysen. Öfversigt af Finska Vet. Soc. förhandl. Bd. LVI 1913—1914. Afd. A. N:o 15.

wird. Da die Farbe des nesslerisierten Wassers jedoch auch von anderen Faktoren abhängig ist, war es nötig, eine systematische quantitative Untersuchung über die Farbenbeeinflussung sämtlicher einwirkenden Faktoren auszuführen. Als Hauptresultat dieser Untersuchung ergab sich, dass, ausser dem Ammoniakgehalte, folgende Faktoren einen stets zu berücksichtigenden Einfluss auf die Farbe des mit Nesslerreagens versetzten Wassers ausüben:

1) Der totale Gehalt an gelösten Salzen.
2) Die Alkalinität.
3) Der Nesslergehalt.
4) Die Qualität des Nesslerreagenses. Proben desselben Wassers mit verschiedenen nach demselben Rezept bereiteten Nesslerreagensen weisen nicht genau die gleiche Farbe auf.
5) Die Temperatur.
6) Die zwischen Nesslerzusatz und Untersuchung verflossene Zeit.
7) Klarheit und Durchsichtigkeit des Wassers und Vorhandensein von Schwebestoffen.

Sämtliche Einflüsse sind von ziemlich komplizierter Natur und schwer in Rechnung zu bringen, können dagegen durch Konstanthalten eliminiert werden, wodurch eine Bestimmung des Ammoniakgehaltes am Wasser direkt ohne vorherige Abdestillation des Ammoniaks möglich wird, wenn nur sämtliche durch das stark alkalische Reagens fällbaren Stoffe vor Zugabe des letzteren ausgefällt werden.

Auf Grund der bei der systematischen Untersuchung gewonnenen Erfahrungen wurden dann von R. Witting mit spezieller Berücksichtigung der Meerwasseruntersuchung folgende allgemeine Prinzipien betreffs der Methode angegeben: Die für das Meerwasser anzuwendenden Fällungsmittel $BaCl_2$, $NaOH$ und Na_2CO_3, sollen unmittelbar nach dem Schöpfen der Probe zugesetzt, und letztere bis zur Untersuchung luftdicht aufbewahrt werden. Die Untersuchung wird im Laboratorium nach der Heimkehr ausgeführt und für diesen

Zweck zunächst ein Normalwasser bereitet, das ungefär den mittleren Salzgehalt der zu untersuchenden Proben hat, und dem die genannten Fällungsmittel in derselben Menge wie den Untersuchungswassern zugeführt werden. Die Lichtabsorption des nesslerisierten Normalwassers, bezogen auf dasselbe Wasser ohne Nessler, wird für verschiedene Ammoniakgehalte für eine bestimmte Wellenlänge festgestellt. Das Untersuchungswasser wird auf denselben Salzgehalt und dieselbe Alkalinität wie das Normalwasser gebracht, und die Lichtabsorption für dieselbe Wellenlänge und unter möglichst gleichen Kautelen wie das Normalwasser betreffs der übrigen die Farbe beeinflussenden Faktoren bestimmt. Der zugehörige NH_3-Gehalt wird dann der Normalwasserkurve graphisch entnommen. Um den Salzgehalt und die Alkalinität des Untersuchungswassers auf den Wert des Normalwassers zu bringen, wird von Witting vorgeschlagen: Bereitung von zwei NH_3-freien Wassern, eines, dessen Salzgehalt bedeutend höher als das des Normalwassers ist, und das zweite Salzfrei. Beiden wird Fällungsmittel in derselben Menge wie dem Normalwasser zugefügt und dem Untersuchungswasser dann von einem der beiden nach Berechnung soviel zugefügt, dass der Salzgehalt dem des Normalwassers gleich wird. Die Alkalinität stellt sich, wie weiter unten gezeigt wird, bei genügendem Alkalizusatz, sodass die Eigenalkalinität des Wassers vernachlässigt werden kann, von selbst auf den Wert des Normalwassers ein. Um die beschriebene Methode für die Praxis der Meerwasseranalyse auszubeuten unternahm ich auf Veranlassung von R. Witting eine detaillierte Ausarbeitung der Methode, gerichtet besonders auf die Untersuchung einer grösseren Anzahl von Meerwasserproben, sowie eine Prüfung der Methode an einigen auf der Terminfahrt im Mai 1914 geschöpften *Oberflächenproben,* in der Absicht, im Fall sich positive Resultate ergäben, später eine mehr umfassende Untersuchung in Gang zu setzen.

2. Ausrüstung und vorbereitende Anordnungen.

Die zum Schöpfen der Wasserproben nötige Ausrüstung besteht in einer Anzahl geeigneter Flaschen für die Aufnahme und luftdichte Aufbewahrung der Proben, fertig bereiteten Fällungsmitteln und Anordnungen zur schnellen und sicheren Abmessung derselben am Bord.

Was erst die Fällungsmittel betrifft, so ist zunächst die jeder Probe zuzuführende Menge derselben aus der Menge der zu fällenden Ionen zu berechnen. Die durch das Nesslerreagens ausfallenden Ionen des Meerwassers sind $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und SO_4''. Die Ausfällung derselben geschieht am besten, wie es W i t t i n g getan hat, so, dass zuerst das SO_4'' mit $Ba^{\cdot\cdot}$ gefällt wird, darauf die beiden andern und das übrig gebliebene $Ba^{\cdot\cdot}$ mit einem Gemisch von Alkalihydroxyd und -Karbonat. Der Niederschlag flockt sich gut. Das schwere $BaSO_4$ zieht das leichtere Hydroxyd und Karbonat mit sich, so dass sich der ganze Niederschlag nach einem Tage vollkommen klar abgesetzt hat. Allen Proben ist stets die gleiche Menge Fällungsmittel zuzusetzen, die somit nach der höchsten zu erwartenden Konzentration der betreffenden auszufällenden Ionen zu richten ist. Dass bei der Bringung des totalen Salzgehaltes der Probe auf den des Normalwassers, die Konzentration der gelöst gebliebenen Teile des Fällungsmittels stets auch dem Normalwasser gleich wird geht aus folgendem hervor: Die Menge des in 1 l enthaltenen SO'' betrage a Mol und die zugesetzte $BaCl_2$- und Na_2CO_3-Menge $a+b$ Mol. Nach der Fällung ist das SO_4'' verschwunden, statt dessen ist die gleiche Menge a Mol CO_3'' zugekommen und ausserdem $a+b$ Mol $NaCl$. Der Vorgang bestand also in Vermehrung jeder Wasserprobe um die gleiche Menge $NaCl$ und Ersetzung des SO_4'' durch CO_3''. Da nun der Sulfatgehalt des Meerwassers eine lineare Funktion des Salzgehaltes ist [1]), so muss, wenn dieser dem Normalwasser gleichgemacht wird, der Sulfatgehalt dem letzteren auch gleich werden und desgleichen der hinzugekommene $NaCl$-Gehalt,

---

[1]) E. R u p p i n Bericht über das Verhältnis der Cl-, SO_3 und σ_0-Werte u. s. w. Publ. d. Circonstance N:o 55 1910 Seite 9—10 u. 16.

da sowohl das Normalwasser und das Zusatzwasser in der gleichen Weise behandelt werden, und sich in letzteren derselbe Vorgang abspielt. Dasselbe gilt für *Mg*, dessen Konzentration von Dittmar[1]) dem Salzgehalte annähernd proportional gefunden wurde. Was das *Ca* betrifft, so ist die Konzentration desselben zwar unregelmässiger als die der ersteren Stoffe. Da der totale Gehalt desselben jedoch stets gering ist, so dass es fraglich ist, ob derselbe überhaupt zum ausfallen zu bringen ist, so können die durch die Variationen desselben bedingten Unregelmässigkeiten in bezug auf die in der Lösung gebliebenen Teile vernachlässigt werden.

Die Menge der Fällungsmittel kann also einfach nach dem höchsten zu erwartenden Salzgehalte berechnet werden. Als Maximigrenze desselben wurde für die vorliegende Untersuchung 10 ‰ gesetzt. Der entsprechende Chlorgehalt beträgt c:a 5,5 ‰. Der Sulfatgehalt ist letzterem, innerhalb der Fehlergrenze der zu gebote stehenden Analysenmethoden, proportional. $SO_3 = 11.597 \times Cl/100$ in Gram pro 1 kg Wasser berechnet[2]) und die zur selben Menge hinzuzufügende Menge $BaCl_2$2aq. = 1,98 oder rund 2 g. Was die Menge des zuzusetzenden Na_2CO_3 betrifft, so wurde unter Vernachlässigung des *Ca*-Gehaltes einfach eine dem *Ba*-Zusatze äquivalente Menge genommen, wobei es sich am besten erwies *Na*-Bikarbonat anzuwenden, wovon dann jedoch eine doppelt äquivalente Menge abzuwägen ist, weil beim Kochen, zur Befreiung vom eventuellen NH_3-Gehalte ein Molekül CO_2 abgeht. 2g $BaCl_2$2aq. entsprechen 0,87g Na_2CO_3, 2,35 g Na_2CO_3 10 aq. bezw. 1,38 g $NaHCO_3$. Das Karbonat wurde, wie erwähnt, zusammen mit dem *KOH* zugesetzt. Von letzterem Agens wurde ein grösserer Überschuss benutzt, weil dasselbe ausser zur Fällung des *Mg* auch dem Zweck der Sterilisation dienen sollte. Sublimat darf hierzu nicht angewandt werden[3]). Zu jedem Liter Wasser wurden 3 g *KOH* hinzugefügt.

---

[1]) C. Dittmar Challenger Reports: Physics u. Chemistry I Ref.: *Krümmel* Handb. d. Oceanographie I 2 Aufl. 1907. Seite 218—220.

[2]) Vergl. Ruppin Loc. cit. Seite 10.

[3]) Vergl. R. Witting Loc. Seite 37.

Die Zugabe der Fällungsmittel geschieht am besten in gelöster Form, weil die Befreiung derselben von NH_3 so am einfachsten durch Auskochen zu bewerkstelligen ist. Die Konzentration der $BaCl_2$-Lösung wurde so gewählt, dass die zu 1 l Wasser zuzusetzende Flüssigkeitsmenge 10 cm³ betrug, also 200 g $BaCl_2 2$aq. pro l. Für die Bereitung wurde das Salz ungefär in der doppelten Menge Wasser gelöst, welches unter Zusatz einer geringen Menge Alkali auf ein wenig unter die Hälfte eingekocht wurde. Nach dem Erkalten unter Ausschluss des Luftammoniaks vermittels eines U-rohrs, gefüllt mit von Schwefelsäure durchtränkten Bimsteinstücken und Glaswolle, wurde in einem wohlgelüfteten Raum in einen Messkolben übergegossen und zur Marke aufgefüllt. Die Alkalikonzentration derselben wurde zu 0,004 n titriert, konnte also bei Berechnung des Alkalizusatzes ausser Acht gelassen werden. Die $KOH—Na_2CO_3$-Lösung konnte wegen der begrenzten Löslichkeit des wasserfreien Karbonats nicht in 10 cm³ Volumen dosiert werden, sondern wurde die Zusatzmenge für das doppelte Volumen berechnet, wonach pro 1 l Lösung 300 g $KOH+69$ g $NaHCO_3$ abgewogen wurden [1]). Die Bereitung der Lösung geschah in derselben Weise wie die der vorigen.

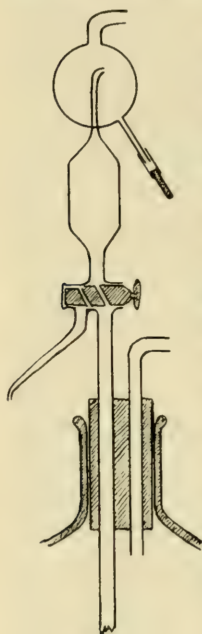


Fig. 1.

Die Lösungen wurden in 2 l Standflaschen aufbewahrt, in die durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen das untere Rohr einer Überlaufpipette hineinragte. Die Abmessung der Lösung geschah durch Aufpressen derselben in die Pipette vermittels eines Gummiballons und Ablassung durch Umdrehen des Zweiwegbahns. (Fig. 1). Sowohl Flasche wie Pipettenöffnung waren durch U-rohr, Schwefelsäure und Bimsteinstücke vor Luftammoniak geschützt.

---

[1]) Versehentlich enthielt die auf der Terminfahrt mitgenommene $KOH—Na_2CO_3$-Lösung zu wenig Karbonat. Die fehlende menge wurde kurz vor der Untersuchung zugesetzt.

Für die Aufnahme der zu untersuchenden Wasserproben wurden Flaschen mit geschliffenen Propfen von c:a 1 l Inhalt verwendet. Die Propfen waren so tief eingeschliffen, dass oberhalb derselben Raum für Quecksilber vorhanden war. Die Flaschen durften nicht vollständig gefüllt sein, weil sonst durch die Wärmeausdehnung der Propfen gehoben wurde und Quecksilber hineinkam, über dessen Reinheit keine Gewähr geleistet werden konnte. Ein kleiner Gasraum über der Flüssigkeit schützte ziemlich gut vor dieser Ungelegenheit. Trotzdem enthielten mehrere Proben nach der Heimkehr Quecksilber am Boden, die sämtlich verworfen wurden. Die Volumina der Flaschen wurden einander so gleich als möglich gewählt. Die Differenzen betrugen höchstens 2 à 3 Prozent.

Nachdem die Wasserprobe (1 l) in die Flasche aufgenommen war, wurde das Fällungsmittel zugesetzt, erst $BaCl_2$, dann das $KOH—Na_2CO_3$-Gemisch. Darauf wurde der Propfen fest draufgedrückt, umgeschüttelt, Quecksilber draufgegossen bis zum Rande des Halses, das ganze mit einer Gummikappe verschlossen und bis nach Heimkehr der Expedition aufbewahrt.

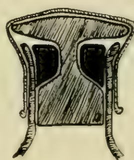


Fig. 2.

Ein Umstand, der gegen eine längere Aufbewahrung der Proben spricht, ist die Möglichkeit des Entweichens von Ammoniak zufolge der von der Erhöhung der OH'-Konzentration bedingten Tensionssteigerung. Jedoch ist dieses kaum zu befürchten, denn erstens ist die Steigerung totaliter gering, wie aus Untersuchungen von W. Gaus[1]) hervorgeht, zweitens ist der Gasraum klein im Verhältnis zum Flüssigkeitsvolumen, und drittens diffundiert das Gas, wenn nicht geschüttelt wird überaus langsam. Aus diesem Grunde wurde dem erwähnten Umstande keine Bedeutung zugemessen.

3. Bereitung von Zusatzwasser und Normalwasser.

Nach Heimkehr der Expedition wurde zunächst zur Bereitung von Normalwasser sowie von Wasser, mit welchem die Untersuchungsproben auf den Salzgehalt des Normal-

[1]) W. Gaus: Ammoniakpartialdrucke u. s. w. Inaug. Dissert. Breslau 1900 Seite 21.

wassers gebracht werden sollten, geschritten. Zu diesem Zweck wurde erst eine grössere Portion (8 l) dest. Wasser durch Zusatz von ein wenig Alkali und Auskochen, von NH_3 befreit (Wasser a). Sodann wurden 8 l Meerwasser (S =4,61 $^0/_{00}$) mit der 4-fachen Menge Fällungsmittel versetzt, bis ein wenig unter die Hälfte eingekocht und nach dem Erkalten mit Wasser a auf das Volumen 4 l gebracht und von demselben Wasser noch ebenso viel, wie die zugesetzte Menge Fällungsmittel betrug zugefügt. Denn die Volumina der Untersuchungswasser waren auch um die Volumina der Fällungsmittel vergrössert (Wasser *b*. $S = 2 \times 4{,}61$). Ferner wurde eine grössere Portion dest. Wasser mit Fällungsmittel versetzt und wie *b* behandelt (Wasser *c*). *b* und *c* wurden zu gleichen Teilen vermischt, und dieses Wasser, dessen Salzgehalt 4,61 betrug (die durch das Fällungsmittel zugekommenen Salzmengen für dieses und für *b* und *c* nicht mitgerechnet) als *Normalwasser* benutzt (Wasser *d*). Mit *b* und *c* wurden die Untersuchungswasser auf den Salzgehalt 4,61 gebracht. Die jeder Probe hinzuzufügende Menge betrug für V cm³ Wasser vom Salzgehalte S: $V(S—4.61)/4.61$ vom Wasser c, wenn der Salzgehalt höher, und $V(4.61—S)/4.61$ vom Wasser b, wenn derselbe niedriger als 4,61 war.

Weiter wurden Lösungen von bekanntem NH_3-Gehalt bereitet, eine zu 100 mg/l NH_3 durch Auflösen einer entsprechenden Quantität NH_4Cl in Normalwasser (*d*) und eine zu 10 mg/l durch Verdünnung der ersteren, auch mit d. Schliesslich wurde das Nesslerreagens bereitet nach den Angaben von Ringer und Klingen[1]). Dasselbe wurde im Dunkeln aufbewahrt und war mit denselben Anordnungen zur Fernhaltung des Luftammoniaks versehen wie die Fällungsmittel. Die Abmessung geschah wie bei letzteren in einer 4 cm³ Überlaufpipette, die stets vor Gebrauch mit einer kleinen Portion Nessler gespült wurde.

Sämtliche Wasser wurden stets unmittelbar nach dem Kochen in einen wohlgelüfteten Raum, wo keine Gasleitung

---

[1]) W. E. Ringer und I. M. P. Klingen: Über die bestimmung von Stickstoffverbindungen im Meerwasser. Verhandelingen uit het Rijksinstituut voor het onderzoek der Zee 1907 I Seite 10.

vorhanden war gebracht. Im selben Raum wurden auch die Untersuchungsflaschen untergebracht und sämtliche die Messungen vorhergehenden Operationen Ausgeführt.

4. Optische Untersuchung des Normalwassers.

Für die Messungen der Lichtabsorption wurde ein von der Firma Fr. Schmidt & Haensch Berlin bezogenes Spektralphotometer nach König-Martens[1]) benutzt mit einer von derselben Firma gelieferten »grossen Beleuchtungseinrichtung». Als Lichtquelle wurde eine Nernst-Projektionslampe von c:a 800 Normalkerzen Stärke benutzt. Die Proben wurden in 25 cm lange Röhren eingefüllt, die mit planparallelen an die Rohrenden genau angeschliffenen und an dieselben fest verschraubbaren Spiegelglasplatten verschlossen waren. Die Absorption des Lichtes wird ausgedrückt durch den Extinktionskoeffizienten ε, der durch die Gleichung

$$J' = J \,.\, 10^{-\varepsilon d}$$

definiert ist, wo J' die durchgehende, J die einkommende Lichtmenge und d die Schichtdicke in cm bedeuten. Die Absorption wurde stets bezogen auf dasselbe Wasser von derselben Schichtlänge ohne Nessler, wodurch die Eigenabsorption des Wassers eliminiert wurde. Eventuelle vom Instrumente herrührende Verschiedenheiten wurden eliminiert, indem zuerst in einer Lage abgelesen wurde und dann die Röhren umgewechselt. Um noch zu kontrollieren, dass die Lichtquelle sich während der Messung nicht verändert hatte, wurden darauf wieder Ablesungen in der ersten Lage gemacht. Die Anzahl der Ablesungen in jeder Lage war für gewöhnlich acht. Die Berechnung der Differenz in der Lichtabsorption zwischen nesslerisiertem und nicht nesslerisiertem Wasser geschieht, wenn α_1 die Winkeleinstellung auf gleiche

---

[1]) F. F. Martens u. F. Grünbaum: Über eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers. Annalen der Physik 4 F.12 Bd. 1903 Seite 984.

Helligkeit der beiden Lichtbündel in der einen Lage, und α_2 die in der zweiten Lage bedeutet, nach der Gleichung

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{\log tg\alpha_1 - \log tg\alpha_2}{d.}$$

Als die für die Untersuchung am besten geeignete Wellenlänge wurde 500 $\mu\mu$ gewählt, mit einer Breite des herausgegriffenen Teiles des Spektrums von c:a 20 $\mu\mu$.

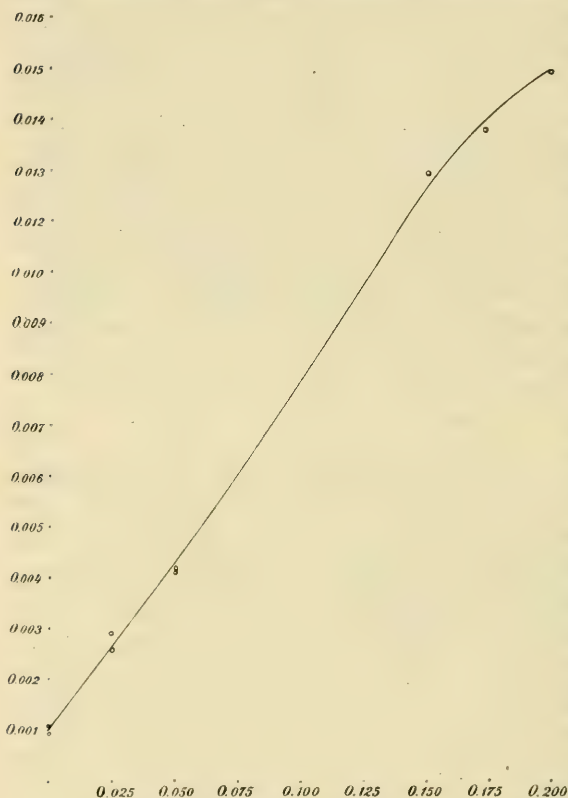


Fig. 3.

Um die Abhängigkeit der Lichtabsorption des Normalwassers vom NH_3-Gehalte zu bestimmen, wurde Wasser *c* mit verschiedenen abgemessenen Mengen von der NH_4Cl-Lösung à 10 mg/l versetzt, so dass das Gesamtvolumen inklusive noch zugeführtem 4 cm_3 Nessler stets 200 cm_3 betrug. Die Messungen wurden 35 Min. nach Zugabe des Nesslers angefangen und dauerten c:a 7 Min., binnen welcher Zeit noch keine merkbare Farbenveränderung stattgefunden hatte. Besonders ist die Beachtung der gleichen Temperatur der beiden Lösungen zu betonen. Es ist z. B. nicht angängig das Rohr ohne Nessler im Apparate der strahlenden Wärme ausgesetzt liegen zu lassen, während das andere gewechselt wird.

Nichtbeachtung dieses Umstandes verursachte anfänglich grobe Fehler.

Die für verschiedene NH_3-Gehalte erhaltenen Werte für die Lichtabsorption sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Fig. 3 stellt dieselben Verhältnisse graphisch dar.

Tabelle I. Extinktionskoeffiziente für verschiedene NH_3-Gehalte des Normalwassers, bezogen auf dasselbe Wasser ohne Nessler.

NH_3 *mg/l*	$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$.			
0.000	0.00092	0.00108	Mittel	0.00100
0.025	0.00258	0.00292		0.00275
0.050	0.00419	0.00413		0.00416
0.100	0.00800	0.00782		0.00791
0.150	—	—		0.01201
0.200	—	—		0.01398

Wie aus der Kurve ersichtlich, ist die Funktion bei den gewählten Bedingungen wenigstens für die niedrigsten NH_3-Gehalte bis c:a 0,1 mg/l ziemlich genau linear. Die von Witting mehrfach beobachtete langsamere Zunahme des Extinktionskoeffizienten für die niedrigsten NH_3-Gehalte tritt hier nicht zum Vorschein, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Versuche nicht direkt vergleichbar sind, in dem Wittings Untersuchungen ohne Na_2CO_3-Zusatz ausgeführt waren. Was die Genauigkeit zunächst der optischen Messung betrifft, so kann nach den Angaben von Witting der mittlere Fehler der Einzelablesung bei einiger Übung auf 0,06° herabgedrückt werden für wenigstens 5 Ablesungen in jeder Lage, entsprechend einem mittleren Fehler in $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ um c:a 0,00005. Diesem Wert entspricht der von mir erhaltenen Kurve graphisch entnommen eine Ungenauigkeit in der NH_3-Bestimmung von c:a 0,001 mg/l. Ungefär dieselbe Genauigkeit ergiebt sich auch aus den messungen von Witting. Indessen ist die Genauigkeit begrenzt, nicht nur durch die Ablesungen,sondern auch durch sämtliche vorhergehende Operationen, die den Zutritt von Spuren von Ammoniak oder Ammoniumsalz veranlassen können.

Um diesen Fehlerquellen so weit als möglich zu entgehn, wurde, ausser den erwähnten Massregeln betreffs der Reinheit der Luft, noch zum Prinzip gemacht, so weit als möglich zu vermeiden, dass Teile von Gefässen: Pipetten, Flaschenmündungen, Heber u. s. w., die mit Untersuchungsflüssigkeit in Berührung kamen, mit den Händen oder anderen Körpern in Berührung kamen. Trotzdem wurden, wie aus den Doppelbestimmungen hervorgeht, Fehler erhalten, deren Betrag den der Ablesungen übertraf und auf höchstens c:a 0,005 mg/l geschätzt wurden. Bei den Untersuchungen der Meerwasserproben wurden gelegentlich auch noch höhere Abweichungen gefunden. Ausserdem können geringe Mengen aufgewirbelten Niederschlages die Farbe beeinflussen. In dieser Hinsicht wäre es gut die Wasser in hohen und schmalen Gefässen aufzubewahren und eine Zeit, am besten unter Quecksilberverschluss, stehen zu lassen, so dass sich der Niederschlag hart zusammenbackt.

5. Untersuchung der Meerwasserproben.

Unmittelbar nach Untersuchung des Normalwassers wurden die Meerwasserproben in Angriff genommen. Die Gummikappen wurden entfernt, das Verschlussquecksilber mit einer Quecksilberpipette so vollständig wie möglich entfernt und der Flaschenhals sorgfältig ausgespült. Der Glaspropfen wurde durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen ersetzt, durch den ein Heber, dessen untere Rohrmündung hinaufgebogen war, in die Flasche hineinragte. Durch die zweite Bohrung wurde Luft unter Ausschluss des Luftammoniaks hineingepresst. Für die Messung wurden für jede Probe für gewöhnlich 400 cm³ genommen. Diese Menge wurde *vorsichtig* in einen Kolben abgehebert und die berechnete Menge NH_3-freies Zusatzwasser mit Messkolben und Byrette hinzugefügt. Ein Teil wurde dann in das eine Absorptionsrohr gefüllt, ein anderer in einem 200 cm³ Messkolben mit 4 cm³ Nessler versetzt, worauf zur Marke gefüllt wurde. Nach einigen Minuten wurde in das zweite Rohr eingefüllt, und

beide Rohre gleichzeitig in den Apparat gelegt. Die Messung wurde wie beim Normalwasser 35 Min. nach Nesslerzugabe angefangen. Tabelle II enthält die für die verschiedenen Proben erhaltenen Werte für den Extinktionskoeffizienten, sowie die entsprechenden der Normalwasserkurve graphisch entnommenen NH_3-Gehalte und die durch Rechnungtragen des Zusatzwassers zu erhaltenden korrigierten NH_3-Gehalte, nebst Angaben über Schöpfstelle, Datum, Temperatur und Salzgehalt. An einigen Stellen wurden Doppelproben genommen und ausserdem aus derselben Flasche oft zwei Proben untersucht.

6. Resultate.

Aus den in den Tabellen enthaltenen Zahlen geht hervor, zunächst über die Genauigkeit der Messungen der schon erwähnte Umstand, dass die durch die Manipulationen entstehenden Fehler bedeutend grösser sind als die Ablesefehler. Der mittlere Fehler der Einzelbeobachtung kann auf c:a 0,006 mg/l geschätzt werden, die grösste beobachtete Abweichung vom Mittelwerte betrug 0,01 mg/l. Es kann demnach die Bestimmung des NH_3-Gehaltes nach der Metode bis auf weiteres als auf $\pm$0,01 mg/l genau angesehn werden. Jedoch sind gute Aussichten vorhanden, die Fehler, auf Grund der gewonnenen Erfahrungen, noch weiter herabzudrücken.

Der Vergleich der Werte mit früheren kolorimetrisch bestimmten zeigt, dass dieselben im Mittel niedriger sind als die früheren. Eine Anzahl von mir nach der Metode von Raben [1]) ausgeführter Bestimmungen von Wasser des Finnischen Meerbusens schwankten zwischen 0,03 und 0,09 mg. Im Mittel von derselben Grösse sind auch die von Raben [1]) und von Ringer und Klingen [2]) erhaltenen Werte für die südliche Ostsee und die Nordsee.

---

[1]) E. Raben: Über quantitative Bestimmung von Stickstoffverbindungen im Meerwasser. Wissenschaftliche meeresuntersuchungen Abt. Kiel Neue Folge Bd. 8 1904, Bd. 8 1905, Bd. 11 1910, Bd. 16 1913.

[2]) W. E. Ringer u. I. M. P. Klingen: Über die Bestimmung von Stickstoffverbindungen im Meerwasser Loc. cit. Seite 25—27.

Tabelle II. Extinktionskoeffiziente und NH_3-Gehalte der an den Stationen geschöpften Wasserproben.

Station	Dat.	t.	$S^0/_{00}$	$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$	NH_3 mg/l	NH_3 korr. m/gl	Anmerkungen
F 28	V 23	4.15	5.59	0.00240	0.021	0.025	
F 30	V 23	3.50	5.54	0.00351	0.037	0.044	
F 32	V 23	6.38	4.80	1) 0.00342 2) 0.00384	0.035 0.042	0.036 0.044 M 0.040	2) Aus derselben Flasche wie 1) am folgenden Tage untersucht.
F 41	V 15	3.22	4.89	1) 0.00274 2) 0.00302 3) 0.00326 4) 0.00221	0.026 0.030 0.033 0.018	0.028 0.032 0.035 0.019 M 0.029	2) Aus derselben Flasche wie 1) am folgenden Tage untersucht. 3) Zweite Probe. 4) Aus derselben Flasche wie 3) am folgenden Tage untersucht.
F 44	V 16	3.20	5.52	1) 0.00202 2) 0.00181	0.015 0.012	0.018 0.014 M 0.016	2) Aus derselben Flasche wie 1) am folgenden Tage untersucht.
F 46	V 16	3.90	5.48	1) 0.00226 2) 0.00140	0.019 0.007	0.023 0.008 M 0.016	2 Zweite Probe.
F 51 A	V 18	7.61	5.90	0.00161	0.009	0.012	
F 53	V 16	3.84	6.11	1) 0.00168 2) 0.00108 3) 0.00099 4) 0.00186	0.010 0.002 0.001 0.013	0.013 0.003 0.001 0.017 M 0.009	2) Zweite Probe. 3) Dritte Probe. Fällungsmittel zugesetzt 7 Monate nach dem Schöpfen. 4) Aus derselben Flasche wie 3), drei Tage später untersucht.
F 55	V 16	4.78	6.35	1) 0.00178 2) 0.00114	0.012 0.003	0.016 0.004 M 0.010	2) Zweite Probe.
F 58	V 19	5.76	6.53	1) 0.00126 2) 0.00200	0.004 0.015	0.006 0.021 M 0.014	2) Aus derselben Flasche wie 1) am folgenden Tage untersucht.
F 64	V 22	5.62	5.54	1) 0.00157 2) 0.00253	0.009 0.003	0.011 0.004 M 0.008	2) Zweite Probe.
F 72	V 20	5.81	6.74	0.00114	0.003	0.004	
F 75	V 20	7.62	6.85	1) 0.00142 2) 0.00080 3) 0 00141	0.007 0.000 0.007	0.010 0.000 0.010 M 0.007	2) Zweite Probe. 3) Aus derselben Flasche wie 2 am folgenden Tage untersucht.

Beachtet man, dass die Wahrnehmbarheitsgrenze bei kolorimetrischer Bestimmung 0,02 à 0,03 mg ist, und dass die Messungen unter Nichtbeachtung mehrerer der eingangs erwähnten die Farbe beeinflussenden Faktoren ausgeführt sind, wozu noch die Möglichkeit von Zutritt von Luftammoniak bei der Destillation kommt, so ist wahrscheinlich, dass die kolorimetrische Metode mit destilliertem Wasser *zu hohe Werte liefert.* Was noch die Destillation betrifft, so ist jedenfalls eine im Laboratorium mit noch so sicheren Vorsichtsmassregeln vorgenommene entschieden zu verwerfen. Vergleicht man die Verhältnisse z. B. mit der Kohlensäure, so ist es bekanntlich mit bedeutender Mühe verbunden, im Laboratorium ein für Leitfähigkeitszwecke taugliches Wasser zu destillieren, wogegen eine unter gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln im Freien vorgenommene einmalige Destillation sofort brauchbares Leitfähigkeitswasser liefert. Dabei ist die Kohlensäure in Wasser noch viel weniger löslich als das Ammoniak.

Es seien zum Schluss noch die erhaltenen Werte untereinander verglichen. Man findet dann Andeutungen zu einer regionalen Verteilung des NH_3-Gehaltes. Die Werte des Bottenmeeres und des inneren Teiles des Finnischen Meerbusens sind nämlich sämtlich höher als die der Ostsee. So liegen die Werte der stationen F 28, F 30 und F 32 um das Mittel 0,036 mg. Für den Finnischen Meerbusen ist für F 41 rund 0,03 mg zu verzeichnen, von wo Abnahme nach aussen bis zur Ostsee stattfindet, für die die niedrigsten um die Fehlergrenze 0,01 mg liegenden Werte gefunden wurden. Ob für dieselbe und für das Ozeanwasser bei weiterer Verschärfung der Metode noch niedrigere Gehalte zu erhalten wären, ist jedenfalls, was letzteres betrifft, sehr möglich.

Da aus der Untersuchung hervorgeht, dass die angewandte Methode für Meerwasser anwendbar ist, genauer und schneller arbeitet als die kolorimetrische, und sich bei weiterer Fortsetzung interessante Resultate erwarten lassen, so besteht die Absicht zur nächsten Terminfahrt eine umfassendere Untersuchung derselben Art in Gang zu setzen.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 22.

R. C. Tolmans „Prinzip der Ähnlichkeit" und die Gravitation

von

Gunnar Nordström.

In zwei Aufsätzen im Physikal Review [1]) hat Herr R. C. Tolman ein neues allgemeines physikalisches Prinzip entwickelt, das er »the principle of similitude» nennt und dessen Nützlichkeit für eine einfache Ableitung verschiedener physikalischer Gesetze er darlegt. Sein Prinzip formuliert er folgendermassen: Die Grundgesetze, nach welchen die physikalische Welt aufgebaut ist, sind alle derartig, dass in Übereinstimmung mit ihnen eine der wirklichen Welt vollkommen ähnliche Miniaturwelt konstruiert werden könnte.

Bei der Vergleichung seines Prinzips mit den Naturgesetzen findet Herr Tolman vollständige Übereinstimmung, ausser wenn das Newtonsche Gravitationsgesetz in Frage kommt, und er schliesst hieraus, dass dieses Gesetz in irgendeiner Weise zu modifizieren ist.

Um sein Prinzip zu erläutern, denkt sich Herr Tolman zwei mit physikalischen Messinstrumenten versehene Beobachter O und O'. O ist mit gewöhnlichen Massstäben, Uhren und anderen Apparaten versehen, und beobachtet die Vorgänge in der wirklichen Welt. O' dagegen hat kürzere Massstäbe, dementsprechend gehende Uhren und andere

---

[1]) R. E. Tolman, Phys. Rev. **3**, p. 244, **4**, p. 145, 1914.

Apparate und beobachtet in der Miniaturwelt. Nach dem Tolmanschen Prinzip sollen die beiden Beobachter genau *dieselben numerischen Messungsresultate* bekommen, nur die Einheiten sind natürlich verschieden.

Wenn die Beobachter dagegen die Vorgänge in derselben Welt beobachten würden, würden sie voneinander abweichende numerische Messungsresultate finden. Wenn die Längeneinheit, die O' benutzt, im Verhältnis $1 : x$ kürzer ist als die von O benutzte, besteht zwischen den Messungsresultaten l' und l, die O' und O für dieselbe Länge finden, die Beziehung

$$l' = xl.$$

Aus bekannten geometrischen und physikalischen Gesetzen leitet Herr Tolman die entsprechenden Gleichungen für die übrigen physikalischen Grössen ab und erhält so folgende Tabelle von Transformationsgleichungen:

(1)	Für Länge	$l' = x\,l$
(2)	» Fläche	$S' = x^2 S$
(3)	» Volumen	$V' = x^3 V$
(4)	» Zeitintervall	$t' = x\,t$
(5)	» Frequenz	$n' = n/x$
(6)	» Geschwindigkeit	$v' = v$
(7)	» Beschleunigung	$a' = a/x$
(8)	» Elektrizitätsmenge	$e' = e$
(9)	» Masse	$m' = m/x$
(10)	» Dichte	$\mu' = \mu/x^4$
(11)	» Kraft	$f' = f/x^2$
(12)	» Spannung	$p' = p/x^4$
(13)	» Energie	$E' = E/x$
(14)	» Energiedichte	$u' = u/x^4$
(15)	» absolute Temperatur	$T' = T/x$
(16)	» Kompressibilitätskoeffizient	$\varkappa' = x^4 \varkappa$
(17)	» Poissonsche Konstante	$\sigma' = \sigma.$

(Um Verwechselungen zu vermeiden, habe ich in der Tabelle einige Bezeichnungen verändert).

Das T o l m a n sche Prinzip sagt aus, dass jede Beziehung

$$F(a, b, c, \ldots.) = 0$$

zwischen den physikalischen Grössen a, b, c, ..., welche ein Naturgesetz ausdrückt, eine solche sein muss, dass auch

$$F(a', b', c', \ldots) = 0$$

ist.

Alle von Herrn T o l m a n untersuchte Naturgesetze, ausser dem N e w t o n schen Gravitationsgesetz, erfüllen, wie gesagt, diese Bedingung. Aus dem N e w t o n schen Gesetz

$$f = k \frac{m_1 m_2}{l^2}$$

findet Herr T o l m a n dagegen bei Einführung der gestrichenen Grössen

$$\frac{f}{x^2} = k \frac{\frac{m_1}{x} \frac{m_2}{x}}{x^2 l^2}$$

und also im Widerspruch mit dem Prinzip

$$f = \frac{k}{x^2} \frac{m_1 m_2}{l^2}.$$

Es entsteht nun die Frage, wie sich die verschiedenen neuen Theorien der Gravitation zu dem T o l m a n schen Prinzip verhalten, und ich werde unten zeigen, dass die von mir entwickelte Gravitationstheorie [1]) mit dem Prinzip in Übereinstimmung steht. Es wird dabei hervorgehen, dass die T o l m a n schen Transformationsgleichungen (1) bis (17) in dieser Gravitationstheorie einen ganz besonderen Sinn erhalten.

---

[1]) G. Nordström, Ann. d. Phys. **42**, p. 533, 1913. Das Zeichen l. c. gibt im folgenden diesen Aufsatz an. Die Theorie hatte ursprünglich eine etwas abweichende Form (dargestellt in Phys. Zeitschr. **13**, p. 1126, 1912; Ann. d. Phys. **40**, p. 856, 1913), in der sie mit dem T o l m a n schen Prinzip nicht vereinbar ist.

Wie ich in §§ 2, 4, 5 l. c. gezeigt habe, hängen Längendimensionen, Massen usw. der materiellen Körper und auch der zeitliche Verlauf der Erscheinungen vom Gravitationspotential ab. Das p. 538 l. c. mit Φ' bezeichnete Gravitationspotential soll jetzt mit Φ bezeichnet werden, und das *äussere* (d. h. von den betrachteten Körpern *nicht* herrührende) Gravitationspotential mit Φ_a. Es ist dann nach Gleichung (4) l. c.

$$\Phi = \Phi_a - \frac{1}{4\pi}\int \frac{dV}{r}\, g\,(\Phi)\,\nu, \tag{18}$$

integriert über das betrachtete Körpersystem [1]). ν ist die Ruhmassendichte, welche durch die Beziehung

$$\nu = \mu \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \tag{19}$$

mit der gewöhnlichen Massendichte μ zusammenhängt; für $g(\Phi)$ hat man nach (17) l. c.

$$g\,(\Phi) = \frac{c^2}{\Phi}, \tag{20}$$

und c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Verändert man das äussere Gravitationspotential Φ_a z. B. durch Verschieben fernliegender Massen, so verändern sich in unserem Körpersystem Massen, Längen usw. gemäss den Gleichungen (21), (25), (27), (28) l. c. und der zeitliche Verlauf der Vorgänge gemäss (29) l. c. Ist Φ_a' das neue äussere Gravitationspotential, so besteht nach (25) l. c. zwischen den neuen Längen l' und den alten l die Beziehung

$$l' = \frac{\Phi_a}{\Phi_a'}\, l. \tag{1 a}$$

[1]) Die Gleichung gilt in dieser Form für ein stationäres System; im nichtstationären Falle ist im Integral der Wert von $g\,(\Phi)\nu$ für die Zeit $t - r/c$ zu nehmen.

Für Zeiten t, Massen m, Massendichten ν und μ und Spannungen p geben die übrigen zitierten Gleichungen in ähnlicher Weise

(4 a) $$t' = \frac{\Phi_a}{\Phi_a'} t,$$

(9 a) $$m' = \frac{m}{\frac{\Phi_a}{\Phi_a'}},$$

(10 a) $$\begin{cases} \nu' = \dfrac{\nu}{\left(\dfrac{\Phi_a}{\Phi_a'}\right)^4}, \\ \mu' = \dfrac{\mu}{\left(\dfrac{\Phi_a}{\Phi_a'}\right)^4}, \end{cases}$$

(12 a) $$p' = \frac{p}{\left(\dfrac{\Phi_a}{\Phi_a'}\right)^4}.$$

Diese Gleichungen sind vollkommen gleichlautend mit den Tolmanschen Transformationsgleichungen (1), (4), (9), (10), (12), wenn nur

(21) $$x = \frac{\Phi_a}{\Phi_a'}$$

gesetzt wird. Es ist leicht zu zeigen, dass auch seine übrigen Transformationsgleichungen in unserer Gravitationstheorie sich wiederfinden, wenn nur der Ausdruck (21) für x eingesetzt wird. Es scheint also, als ob die Gleichungen (1) bis (17), obwohl sie an das Newtonsche Gesetz in seiner alten Form scheitern, doch eben in der Gravitation ihre wahre Deutung finden würden. *Vom Standpunkt unserer Gravitationstheorie geben die Transformationsgleichungen (1) bis (17) nicht nur eine physikalische Ähnlichkeitstransformation, sondern sie zeigen, wie sich die Zustandsgrössen und Erscheinun-*

gen wirklich verändern, wenn das äussere Gravitationspotential verändert wird.

Es soll nun gezeigt werden, dass die Differentialgleichungen der Gravitationstheorie das Tolmansche Prinzip erfüllen. In Frage kommen die Hauptgleichungen (19), (20) l. c., also erstens

$$\Phi\left\{\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial u^2}\right\}=c^2\nu \tag{22}$$

und dann für die Komponenten $\mathfrak{K}_x$, $\mathfrak{K}_y$, $\mathfrak{K}_z$, $\mathfrak{K}_u$ der ponderomotorischen Kraft pro Volumeneinheit vier Gleichungen von der Form

$$\mathfrak{K}_x=-c^2\nu\frac{\partial}{\partial x}\ln\Phi. \tag{23}$$

Die Koordinate x ist natürlich von der Transformationskonstante $\boldsymbol{x}$ zu unterscheiden; weiter ist $u=ict$.

Wenn in der ersteren Gleichung die gestrichenen Grössen eingeführt werden, so erhält man nach den Transformationsgleichungen p. 2

$$\frac{\Phi'}{\boldsymbol{x}^2}\left\{\frac{\partial^2\Phi'}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Phi'}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Phi'}{\partial z^2}+\frac{\partial^2\Phi'}{\partial u^2}\right\}=c^2\frac{\nu}{\boldsymbol{x}^4}=$$

$$=\frac{\Phi}{\boldsymbol{x}^4}\left\{\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial u^2}\right\},$$

und das Tolmansche Prinzip gilt, wenn zu den Transformationsgleichungen (1) bis (17) noch die folgende hinzugefügt wird:

$$\Phi'=\Phi/\boldsymbol{x}\cdot \tag{24}$$

Die Gleichung (23) gibt, weil $\mathfrak{K}$ die Kraft pro Volumeneinheit ist, bei Einführung der gestrichenen Grössen,

$$\frac{\mathfrak{K}_x}{\boldsymbol{x}^2\cdot\boldsymbol{x}^3}=-\frac{c^2\nu}{\boldsymbol{x}^4\boldsymbol{x}}\frac{\partial}{\partial x}\ln\Phi;$$

auch für sie gilt also das Tolmansche Prinzip.

Von den grundlegenden Gleichungen der Gravitationstheorie ist nunmehr nur die Definitionsgleichung (14) l. c. für die Ruhmassendichte unberücksichtigt. Dieselbe lautet

$$(25) \qquad \nu = -\frac{1}{c^2}(\mathsf{T}_{xx} + \mathsf{T}_{yy} + \mathsf{T}_{zz} + \mathsf{T}_{uu}),$$

und weil die T sich wie Spannungen verhalten, folgt aus (19), (10) und (12), das sie mit dem T o l m a n schen Prinzip in Übereinstimmung steht.

Aus den Gleichungen (22), (23) und (25) lassen sich sämtliche Differentialgleichungen für die Gravitationserscheinungen ableiten, und für alle diese Gleichungen gilt also das T o l m a n sche Prinzip. Hieraus folgt aber noch nicht mit Notwendigkeit, dass auch die Integralformeln mit diesem Prinzip in Übereinstimmung stehen, wenn über die Integrationskonstanten nichts ausgesagt ist. In unserer Theorie spielt eine solche Konstante, nämlich Φ_a, eine wichtige Rolle.

Wir betrachten nun die Integralformel (18), in welche der Ausdruck (20) für $g(\Phi)$ einzuführen ist. Die Formel steht mit der T o l m a n schen Prinzip in Übereinstimmung, wenn Φ_a sich in derselben Weise wie Φ transformiert, und das ist ja nach den Gleichungen (21) und (24) der Fall.

Aus dem bis jetzt auseinandergesetzten folgt, dass für sämtliche Gleichungen unserer Gravitationstheorie das T o l m a n sche Prinzip giltig ist. Betreffend die Transformation von Φ_a ist aber noch eine Bemerkung zu machen. Die positiven Massen des Weltalls ausserhalb des betrachteten Systems geben ja zu Φ_a einen n e g a t i v e n Beitrag:

$$-\frac{1}{4\pi}\int\frac{dV}{r}\,g\,(\Phi)\,\nu,$$

integriert über diese Massen; dieser Beitrag transformiert sich natürlich nach Gleichung (24). Gibt es der genannten Massen unendlich viele, so kann der negative Bestandteil von Φ_a negativ unendlich gross sein. Da aber Φ_a positiv ist, enthält es ausserdem einen positiven Bestandteil, der im letztgenann-

ten Fall auch unendlich ist. Den positiven Teil von Φ_a könnte man sich ja von negativen Massen herrührend denken, die von unserem Weltteil sehr fern liegen würden; in diesem Falle würden die Transformationseigenschaften von Φ_a selbstverständlich sein. Aus logischen Gründen ist gegen die Annahme negativer Massen nichts zu sagen, ihre physikalische Konsequenzen sind aber recht bedenklich. Z. B. würde ein aus einer positiven und einer negativen Masse bestehendes System von selbst eine Beschleunigung in der Richtung von der positiven zu der negativen Masse erhalten.

Wenn aber der positive Bestandteil von Φ_a nicht aus negativen Massen herrührt, ist er wohl als eine Naturkonstante aufzufassen. Dann dürfte man auf das Weltall als ein ganzes das Tolmansche Prinzip nicht anwenden, weil man in diesem Falle keine Möglichkeit hätte, das äussere Gravitationspotential zu verändern.

Nachdem wir nun das Tolmansche Prinzip an den allgemeinen Grundlagen unserer Gravitationstheorie verifiziert haben, betrachten wir noch, um an das Newtonsche Gesetz anknüpfen zu können, die Anziehung zwischen zwei ruhenden Massenpunkten m_1 und m_2 in der Entfernung l voneinander. Die gravitierenden Massen (vgl. l. c. Gleichungen (10) und (18)) der Punkte sind

$$\frac{c^2 m_1}{\Phi_1} \text{ und } \frac{c^2 m_2}{\Phi_2},$$

wo

$$\left\{\begin{aligned} \Phi_1 &= \Phi_a - \frac{c^2 m_2}{4\pi l \Phi_2}, \\ \Phi_2 &= \Phi_a - \frac{c^2 m_1}{4\pi l \Phi_1}. \end{aligned}\right. \tag{26 a}$$

Für die Anziehung zwischen den Massenpunkten sind ihre gravitierenden Massen massgebend, und man hat für die Anziehungskraft f den Ausdruck (vgl. l. c. Gleichungen (5), (11) und (30))

$$f = \frac{c^4}{\Phi_1 \Phi_2} \frac{m_1 m_2}{4\pi l^2}. \tag{26}$$

An Stelle der Gravitationskonstante tritt hier die Grösse

$$\frac{c^4}{4\pi \Phi_1 \Phi_2}$$

auf. Wenn in (26) die gestrichenen Grössen eingeführt werden, geben die Transformationsgleichungen

$$\frac{f}{x^2} = \frac{c^4 \frac{m_1}{x} \frac{m_2}{x}}{4\pi \frac{\Phi_1}{x} \frac{\Phi_2}{x} x^2 l^2},$$

und das Tolmansche Prinzip ist also erfüllt.

Es werde noch gezeigt, dass man in der Anziehungsformel (26) $\Phi_1 \Phi_2$ durch m_1, m_2, l und Φ_a ausdrücken kann. Wenn man in den Gleichungen (26 a) Φ_a nach der linken Seite bringt und die Gleichungen mit einander multipliziert, erhält man

$$\Phi_a^2 + \Phi_1 \Phi_2 - \Phi_a (\Phi_1 + \Phi_2) = \frac{c^4 m_1 m_2}{(4\pi l)^2 \Phi_1 \Phi_2}.$$

Andererseits bekommt man, wenn man die Gleichungen (26 a) mit Φ_2 bzw. Φ_1 multipliziert und addiert,

$$2 \Phi_1 \Phi_2 = \Phi_a (\Phi_1 + \Phi_2) - \frac{c^2}{4\pi l} (m_1 + m_2).$$

Diese Gleichung, von der vorigen abgezogen, gibt

(27) $$\Phi_a^2 - \Phi_1 \Phi_2 = \frac{c^4 m_1 m_2}{(4\pi l)^2 \Phi_1 \Phi_2} + \frac{c^2}{4\pi l} (m_1 + m_2).$$

Wir setzen, um die Gleichung zu vereinfachen,

(27 a) $$\begin{cases} \xi = 4\pi l \,.\, \Phi_1 \Phi_2, \\ \alpha = 4\pi l \,.\, \Phi_a^2 \end{cases}$$

und haben also eine Gleichung zweiten Grades für ξ. Ihre Auflösung gibt

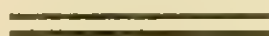
$$\text{(27 b)} \quad \xi = \frac{1}{2}\left\{\alpha - c^2(m_1 + m_2)\right\}\left\{1 + \sqrt{1 - \frac{4c^4 m_1 m_2}{\{\alpha - c^2(m_1 + m_2)\}^2}}\right\}.$$

Für die Quadratwurzel ist das positive Zeichen zu nehmen, weil für verschwindend kleine m_1 und m_2 $\xi = \alpha$ werden muss. Wenn man in der Gleichung (26) für $4\pi l \cdot \Phi_1 \Phi_2$ den Ausdruck (27 b) einsetzt, erhält man das allgemeine Anziehungsgesetz für zwei ruhende Massenpunkte. Die Bedeutung der so erhaltenen Formel ist indessen eine verhältnismässig geringe, weil nicht die träge, sondern die gravitierende Masse vom Gravitationspotential unabhängig ist. Dass die Formel das Tolmansche Prinzip erfüllt, ist einleuchtend.

Das kurz zusammengefasste Resultat der ganzen Untersuchung ist, dass die von mir in Ann. d. Phys. *42* entwickelte Gravitationstheorie mit dem Tolmanschen Prinzip in Übereinstimmung steht, wenigstens für Systeme, die nicht alle Materie des Weltalls umfassen. Die Transformationsgleichungen des Prinzips lassen sich sogar aus der Gravitationstheorie ableiten und erhalten dabei eine ganz besondere Deutung.

Die Gravitationstheorien von Einstein, Abraham, Mie und anderen sind nicht mit dem Tolmanschen Prinzip vereinbar, ebensowenig wie meine Theorie in ihrer ursprünglichen Form (vgl. die Note p. 3). Der Einsteinschen und der Abrahamschen Theorie lässt sich das Prinzip vielleicht durch Veränderung der Transformationsgleichungen anpassen. Es würde gewiss übereilt sein, eine mit dem Tolmanschen Prinzip nicht übereinstimmende Theorie ohne weiteres als falsch zu bezeichnen, aber es ist immerhin bemerkenswert, dass es eine Gravitationstheorie gibt, aus welcher das Tolmansche Prinzip eine naturliche Folge ist.

Helsingfors, Februar 1915.



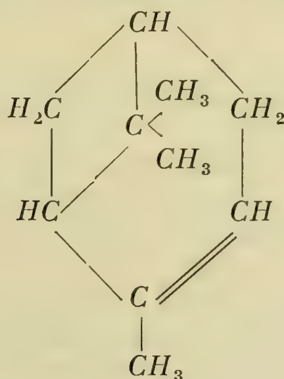
Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 23.

Bidrag till kännedom om bildningsmöjligheterna för bicykliska system med en fyrring.

Av

G. J. Östling.

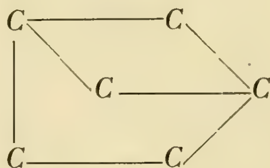
Pinens strukturformel, sådan den ursprungligen formulerats av Wagner och bevisats av v. Baeyer samt senare genom flere omständigheter och iakttagelser bekräftats, är följande:



Vi möta sålunda här en kombination inom molekylen av en fyrring- och en sexringbildning med tre kolatomer gemensamma för båda ringarna. Här förekommer en såkallad »kolbrygga» inom ringsystemet, vilken, såsom formeln ovan är skriven, utgöres av isopropyliden-radikalen, $(CH_3)_2C=$. Slika

kolbryggor förekomma ganska allmänt bland terpenderivaten; bicykliska system av detta slag, där den ena ringen är en fyrring, hava emellertid icke med säkerhet bevisats i andra fall än hos pinen och därmed besläktade ämnen. En sådan molekylarstruktur antages emellertid även förefinnas hos de starkt blåsdragande ämnena kantaridin och anemonin samt hos några i naturen förekommande seskviterpener.

Syntetiskt har man i många fall lyckats att uppbygga bicykliska föreningar med en kolbrygga i molekylen, detta särskilt i fråga om det ringsystem enligt vilket kamfern är uppbygd nämligen: en kombination av tvänne femringar med tre kolatomer gemensamma, där således bryggan inom sexringen sammanbinder två kolatomer i para-ställning. Däremot synes man icke hava lyckats att realisera det för pinen karaktäristiska ringsystemet, där kolbryggan förenar tvänne kolatomer uti meta-ställning. Den uti ett sådant ringsystem förefintliga »spänningen»[1]) på grund av fyrringen synes göra svårigheter för syntesen. Icke heller en kombination av en fyrring och en femring med tre kolatomer gemensamma, eller sålunda en kolbrygga inom ett femringsystem:

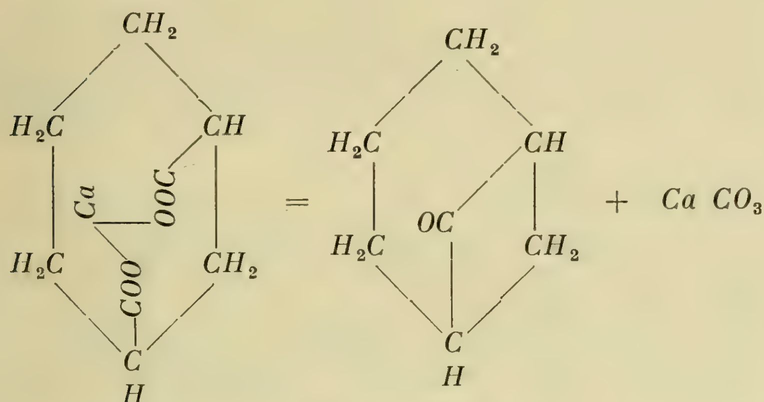


har realiserats. Här kan man även antaga att en ännu något större spänning skall råda inom molekylen. Föreningar med ett sådant ringsystem hava ju icke heller påträffats i naturen.

År 1911 var jag sysselsatt med några försök att syntetiskt komma till föreningar med nämnda ringsystem eller överhuvudtaget till bicykliska föreningar med en fyrring i molekylen, detta i samband med mitt arbete över treringens och

[1]) Jämf. Baeyers spänningsteori.

fyrringens inverkan på molekylarrefraktionen och dispersionen [1]). Då nämnda försök icke ledde till önskat resultat, blevo de opublicerade. Icke långt därefter blevo emellertid uti litteraturen tvänne särskilda försök i samma syfte synliga. Det ena av O. S t a r k [2]) åsyftade realiserande av pinenets ringsystem och utfördes så, att hexahydroisoftalsyrans kalciumsalt torrdestillerades, varvid reaktionen skulle förlöpa på följande sätt:



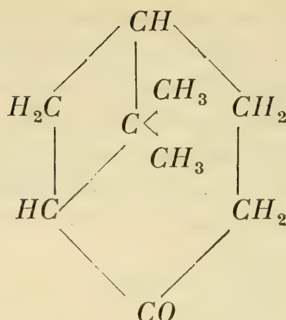
S t a r k erhöll även såsom destillationsprodukt en keton, som han tillskriver ovanangivna strukturformel. Det finnes emellertid goda skäl, som tala emot en sådan struktur för den angivna ketonen. Utom att den uppgives vara synnerligen lätt oxiderbar med kaliumpermanganat, tyda de spektrometriska data därpå, att en substans med etylenbindning i molekylen föreligger och dessutom att denna etylenbindning skulle vara i konjugation till karbonylgruppen. Den höga molekylarrefraktionen skriver S t a r k på det bicykliska systemets konto. Jag har emellertid uti det tidigare omtalade arbetet över fyrringens optiska förhållande undersökt nopinon, vars struktur är:

---

[1]) Trans. of chem. soc. London *101*, 457 (1912).

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *45*, 2369 (1912).

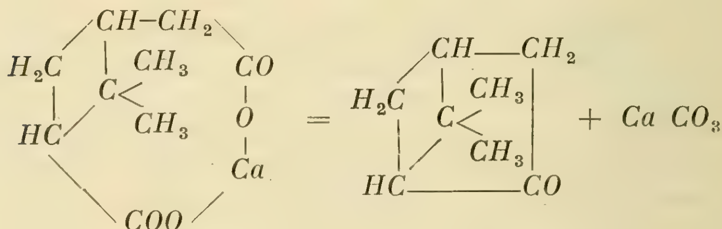




utan att finna någon exaltation utöver den av mig för föreningar med fyrring i molekylen fastställda. Även cyklobutanon, där karbonylgruppen ingår i fyrringen, visar normalt optiskt förhållande.

Att syntesen överhuvudtaget skulle lyckas enligt det av S t a r k inslagna förfaringssättet synes osannolikt. Från glutarsyra har man icke på detta sätt kunnat erhålla cyklobutanon, och uppgifterna av J a k o w l e w och B j e l z o f f [1]) att de vid torrdestillation av dimetyl- och dietylglutarsyrans bariumsalter skulle erhållit dimetyl —1,3— och dietyl —1,3— cyklobutanon synas tarva bekräftelse. Här kan ännu påpekas den längre fram i nu föreliggande uppsats omtalade torrdestillationen av kamfersyrans salter.

Det andra försöket är publicerat av W. B o n s d o r f f [2]) och avser framställning af en keton innehållande en fyrring kombinerad med en femring genom torrdestillation av pinsyrans kalciumsalt:

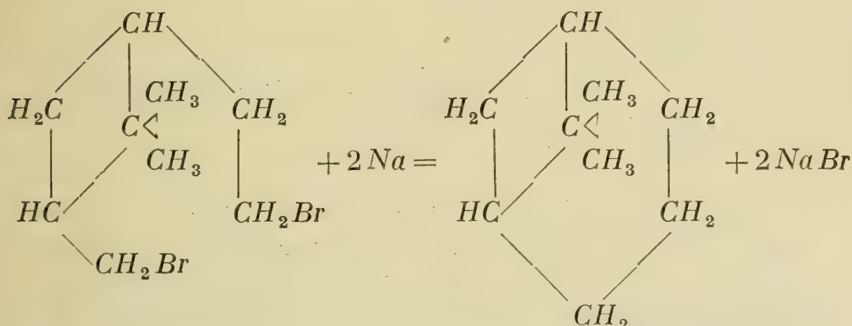


[1]) Chem. Centralblatt, 1897, II, 342.

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *44*, 3208 (1911).

En keton erhölls även, vilken emellertid reagerade omättat gentemot kaliumpermanganat samt även visade optiska data, som skulle tyda på ett monocykliskt system med en dubbelbindning i molekylen i konjugerad ställning till karbonylgruppen, vilket även av Bonsdorff framhålles. Denne föreslår därför för den erhållna ketonen en formel med en cyklopentanring och lovar att längre fram närmare undersöka densamma.

Av de försök jag gjorde att syntetiskt realisera pinenringsystemet anföres i detta sammanhang ett. Den tidigare beskrivna [1]) dibromiden av glykolen från pinsyra uppvärmdes med natrium i förhoppning att följande reaktion skulle äga rum:

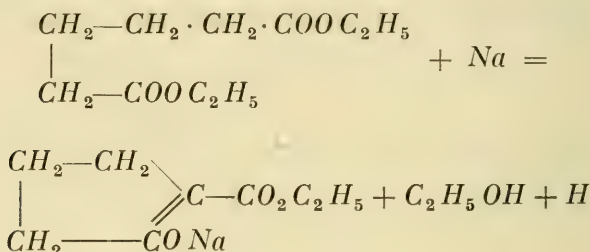


Vid behandling av bromiden i kokande benzol med »molekylärt» natrium kunde ingen inverkan d. v. s. bildning av natriumbromid iakttagas. Natrium fick därefter inverka på dibromiden uti smält paraffin, vilket vid upphettning med natrium till 200° icke avgav någon flyktig substans. Uti detta lösningsämne började vid 120° natriumbromid att avskilja sig, och en halogenfri substans destillerade över. Upphettningen fortsattes ännu någon tid ända upp till 150—160°. Det klara destillatet fraktionerades ytterligare ett par gånger, och större delen kokade mellan 80—85° och reagerade omättat vid anställande av Baeyers prov. Det var tyd-

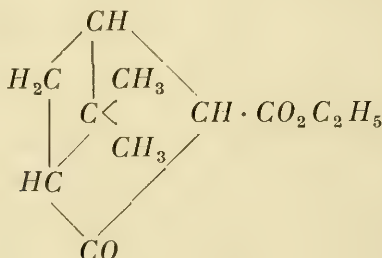
[1]) Denna öfversigt Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 7.

ligt av kokpunkten, att här icke förelåg det sökta kolvätet utan att en sönderspjälkning av molekylen ägt rum, varför destillatet icke vidare undersöktes. Helt nyligen har Semmler [1]) från nopinon framställt detta kolväte, C_9H_{16}, och kallar det nopinan. Dess kokpunkt är 149° vid 747 mm.

Försök gjordes även att erhålla den av Bonsdorff eftersträvade ketonen ehuru på ett par andra sätt. Dieckmann [2]) har upptäckt, att man genom att koka adipinsyrans etylester med den beräknade mängden natrium i toluol får följande reaktion till stånd:



Genom ketonspjälkning erhålles sedan härur cyklopentanon. På samma sätt reagerar även pimelinsyrans ester, och sålunda kan cyklohexanon framställas. Nu är pinsyran en ringsubstituerad adipinsyra och borde sålunda dess ester reagera med natrium under bildning av en β-ketonsyreester av följande struktur:



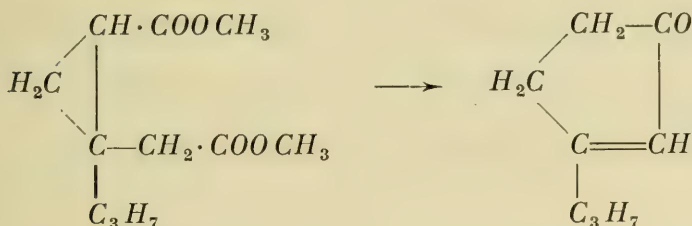
---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *47*, 384 (1914).

[2]) Annalen der Chemie *317*, 27 (1901).

Reaktionen gick emellertid icke på detta sätt, vilket framgår från den experimentella delen, utan inträdde reaktion tydligen vid esterifierade karboxylgrupper från olika molekyler. Även om metalliskt *kalium* fick inverka på pinsyrans etylester, varvid *reaktionen kunde genomföras vid rumstemperatur* uti benzollösning, erhöllos de samma komplicerade produkterna. En del av reaktionsprodukten gav visserligen en stark färgning med järnklorid (enolreaktion). De erhållna produkterna kunde emellertid icke utan sönderdelning destilleras i vakuum.

En annan modifikation av D i e c k m a n n s syntes har använts av W a l l a c h[1]) för överföring av tanacetondikarbonsyra uti tanacetoforon:



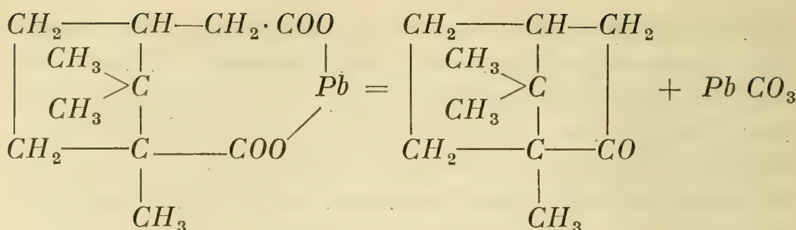
En koncentrerad lösning av natriummetylat i metylalkohol får inverka på tanacetondikarbonsyrans metylester, varvid en produkt erhålles som efter ketonspjälkning ger tanacetoforon. Här övergår sålunda treringen uti en dubbelbindning.

Jag försökte därför att låta natrium under samma förhållande inverka på pinsyrans metylester. Någon reaktion kunde icke iakttagas ehuru inverkan fick ske under en längre tid. Oförändrad pinsyreester återvanns efter tillsats av vatten och omskakning med eter.

Den kända partiella *kamfer*syntesen av A. H a l l e r[2]) utfördes så att *homokamfersyrans blysalt* försiktigt upphettades, varvid ett nästan kvantitativt utbyte av kamfer erhölls:

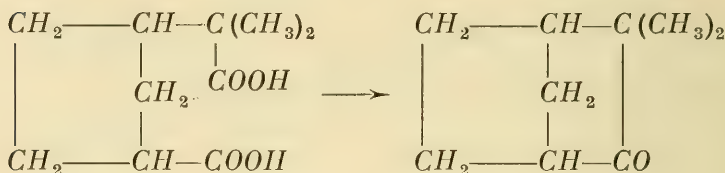
---

[1]) Annalen der Chemie, *388*, 49 (1912).
[2]) Bull. soc. chim. de Paris, [3] *15*, 324, 342 (1896).



Nyligen har Komppa[1]) med framgång använt samma metod för att från homo-apokamfersyran framställa *fenchokamforon.*

Komppa och Hintikka[2]) hava även vid destillation av kamfenkamfersyrans blysalt erhållit *kamfenilon:*



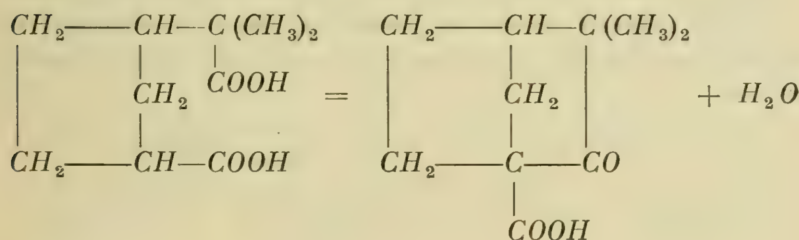
Hintikka har senare[3]) försökt att erhålla kamfenilon genom torrdestillation av kalciumsaltet, men härvid icke erhållit någon ketonartad produkt. Även koppar-, järn- och uranylsalten hade torrdestillerats. Dessa hade givit en ringa mängd kamfenilon, men i alla dessa fall var utbytet betydligt sämre än vid användning av blysaltet.

Det ser sålunda ut, som om blysalten för de alicykliska föreningarna skulle vara synnerligen lämpliga utgångsmaterial för framställning av ketoner genom torrdestillation. Då en betydande mängd pinsyra fanns övrig från tidigare försök, beslöt jag mig för att torrdestillera pinsyrans blysalt. Det erhållna destillatet var litet i förhållande till den mängd pinsyra, som användes. Större delen av destillatet var en

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 47, 933 (1914).
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 47, 1550 (1914).
[3]) Ann. acad. scient. Fennic. Ser. A. Tom. VI. N:o 3 (1914).

välluktande keton av sammansättningen $C_8H_{12}O$. Dess semikarbazon visade samma smältpunkt som den av Bonsdorff [1]) genom torrdestillation av kalciumpinatet framställda ketonen. De optiska data och kokpunkten sammanfalla någotsånär med de för denna keton angivna. Det är sålunda högst sannolikt att dessa ketoner äro identiska. Det enda vari den av mig erhållna ketonen skiljer sig från den av Bonsdorff beskrivna är, att den förra synnerligen lätt vid behandling med semikarbazid-klorhydrat bildar semikarbazon, varemot Bonsdorff säger sig icke hava kunnat erhålla någon semikarbazon alls på detta sätt, utan varit tvungen att tillgripa inverkan av fri semikarbazid. Detta kan emellertid bero på behandlingssättet, möjligen också på att produkten i ena fallet varit renare. Det ser sålunda ut, som om fyrringen uti pinsyran vid den pyrogena reaktionen skulle brytas upp, då ett femringsystem i molekylen bildas.

Ännu gjordes ett försök att destillera pinsyran under tillsats av ättiksyreanhydrid. Denna metod har använts av Aschan [2]) för framställning av kamfenonsyra från kamfenkamfersyra:



Vid destillation av en större mängd pinsyra under iakttagande av samma försöksbetingelser, som vid nämnda destillation av kamfensyran finnas angivna, visade det sig, att större delen av pinsyran förkolnade och endast en liten mängd destillat erhölls. Destillatet innehöll en ringa mängd neutral

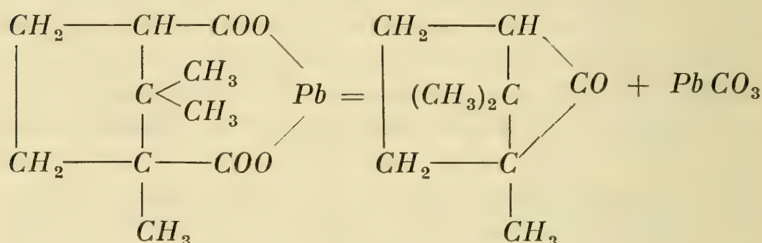
---

[1]) loc. cit.

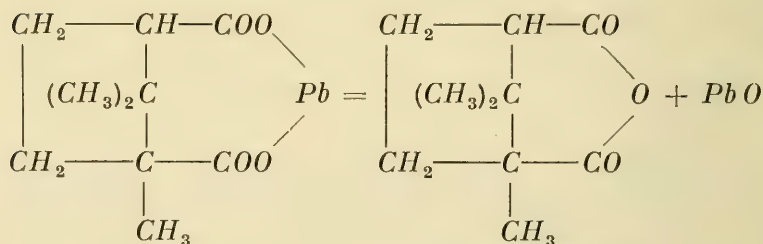
[2]) Öfversigt af Finska Vet.-Societet. Förh. Bd. LVII 1914—1915. Afd. A. N:o 8.

substans, som med semikarbazidklorhydrat gav en kristallinisk produkt, samt en flytande blandning av olika syror, som luktade starkt åt smörsyra. Efter en längre tid i exsickator avskiljde sig några kristaller, som smälte vid c:a 175°. Mängden var emellertid för liten att tillåta analys.

Ännu utfördes ett försök att genom torrdestillation av *d*-kamfersyrans blysalt framställa en bicyklisk keton med en kombinerad fyr- och femring enligt skemat:



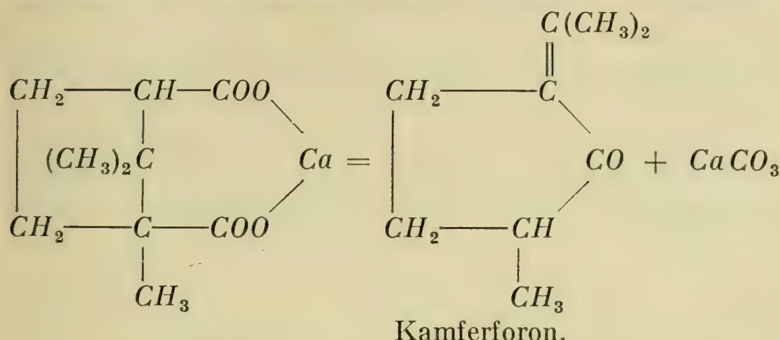
Kamfersyrans kalciumsalt ger som känt vid torrdestillation upphov till kamferforon, som är ett omättat cyklopentanderivat. Det visade sig vid detta försök, att kamfersyrans blysalt förhåller sig annorlunda. Vid försöket erhölls såsom destillationsprodukt nästan uteslutande kamfersyreanhydrid och i gott utbyte. Reaktionen går sålunda enligt följande skema:



Kamfersyreanhydrid.

Försöket är intressant så tillvida, som det visar att obenägenheten för bildningen av en fyrring i detta fall är så stor, att den övervinner blyets benägenhet för att bilda karbonat, vilket äger rum då en ringbildning av fem kolato-

mer kan bildas. Kalcium bildar åter ett mera beständigt karbonat, som därför bildas vid torrdestillation av kamfersyrans kalciumsalt. Spänningsförhållandena inom den sålunda bildade ketonen äro emellertid så ogynnsamma, att kolbryggan brister och fyrringen sålunda uppspjälkes, varvid det omättade cyklopentanderivatet kamferforon erhålles:



Kamferforon.

Detta bidrar till att belysa spänningsförhållandena inom ett system med på detta sätt kombinerade, en femring och en fyrring. Det är sålunda möjligt, att denna anordning icke skall kunna syntetiskt realiseras, varemot föreningar av pinentypen helt säkert böra kunna syntetiskt efterbildas. Några försök, som jag utfört enligt andra metoder, för att realisera detta senare ringsystem gåvo även mera förhoppningsfulla resultat, ehuru svårigheter att framställa utgångsmaterialen gjort att arbetet fått vila tills vidare. Min avsikt är att ännu göra en del försök med reduktionsprodukter och derivat av pinon-, pin- och norpinsyra.

Experimentell del.

Behandling av pinsyreester med natrium.

25 gram pinsyreetylester kokades i tre timmar med c:a 40 cc. xylol, vari suspenderats 4,6 gram natrium. All metall hade löst sig, och is tillfördes. Därefter ansyrades med utspädd klorvätesyra under avkylning. Efter omskakning med eter torkades eterlösningen med vattenfritt natriumsulfat. Vid försök att destillera produkten i vakuum observerades

emellertid en stark sönderdelning. Den del, som gick över mellan 140—160°, färgades av järnklorid starkt röd. Reaktionsprodukten löstes nu i eter och omskakades med $NaHCO_3$-lösning. Den del (enolformen av ketonsyreestern?), som upptogs av natriumbikarbonatlösningen, kokades med utspädd klorvätesyra (1+10) först i två timmar och sedan ytterligare i 7 timmar samt destillerades med vattenånga. Mycket litet gick emellertid över med vattenånga. Vid avdunstning av eterextraktet erhölls endast någon droppe av en egendomlig lukt.

Ännu gjordes ett försök med samma mängd pinsyreester. Nu tillfördes 7,8 gram kalium suspenderad i benzol. Blandningen fick stå två veckor vid rumstemperatur under $CaCl_2$-rör. Därefter uppvärmdes ännu, för att få hela kaliummängden att reagera, ett par timmar till 40 *à* 50°. Is tillfördes, och den alkaliska lösningen omskakades med eter. Eter-benzollösningen torkades, och lösningsmedlen avdestillerades i vakuum. Sedan torr luft fått gå en kortare tid genom avdunstningsåterstoden i vakuum vid 60—70° erhölls sålunda neutral reaktionsprodukt 11 gr. Den utgjordes av en nästan färglös olja av stark lukt och gav en mycket svag rödfärgning med järnklorid.

Den alkaliska lösningen ansyrades vid 0° och extraherades upprepade gånger med eter. Sedan etern avdunstats och återstoden torkats ½ timme i vakuum vid 40—50°, erhölls en svagt ljusbrun tjock olja, som gav stark röd färgning med järnklorid. Mängden av denna sura reaktionsprodukt var 9,5 gram.

Analys av den neutrala reaktionsprodukten:

$$0 \cdot 1223 \text{ subst.}: \; 0 \cdot 2993 \, CO_2, \; 0 \cdot 1004 \, H_2O$$
$$\text{Erhållet}: \; C, 66{,}76; \; H, 9{,}19$$
$$C_{11}H_{16}O_3 \text{ ber.}: \; C, 67{,}3; \; H, 8{,}1$$

Försök att förtvåla både den neutrala och den sura reaktionsprodukten med utspädd saltsyra gåvo icke gynsamma resultat. Även bariumhydroxid försöktes. Med alko-

holiskt kali och långvarig kokning erhölls från den neutrala produkten en sur substans, som var tjock, seg och smörjig och icke efter längre tids stående i exsickator visade någon tendens att kristallisera.

Den neutrala reaktionsprodukten kunde icke heller utan sönderdelning destilleras i vakuum. Den sura produkten blev vid lindrig uppvärmning starkt brun och började sönderdelas.

Det hela gav en bild av ett mycket komplicerat reaktionsförlopp, och antagligen hade flere molekyler kondenserats med varandra.

Försök att genom behandling med semikarbazidhydroklorid eller fenylhydrazin komma till kristalliserande produkter gåvo även negativa resultat.

Torrdestillation av pinsyrans blysalt.

Försök att framställa blysaltet genom att lösa pinsyra uti ammoniakhaltigt vatten och efter avdrivning av överskottet ammoniak tillsätta blyacetatlösning gav endast en svag grumling men ingen fällning. Blysaltet framställdes därför så, att pinsyra och något mer än den beräknade mängden ren blyoxid sammanrevos med litet vatten, varefter blandningen uppvärmdes i torkskåp några timmar till 110—120°. Då hade en glasig gul massa bildats, som var svårlöslig i vatten. Denna pulveriserades och torrdestillerades i portioner om 7 gram under försiktig uppvärmning och inledande av torr koldioxid. En del gasformiga sönderdelningsprodukter avgingo samt därjämte en brun olja. Oljan destillerades med vattenånga, varvid endast c:a hälften gick över. Den lätt flyktiga oljan tillfördes en koncentrerad vattenlösning av lika delar semikarbazid-klorhydrat och kaliumacetat varefter metylalkohol tillsattes tills lösning inträtt. Genast började semikarbazon att utkristallisera, och efter någon tids uppvärmning till c:a 50° tillfördes vatten, och semikarbazonet omkristalliserades ur metylalkohol och erhölls som glänsande fjäll, som smälte vid 160°.

Ketonen regenererades med oxalsyra och destillation med vattenånga. Den var välluktande och kokade vid 93—95° under 25 mm tryck.

Analys:

$O \cdot 1878$ subst.: $O \cdot 5292\ CO_2$, $O \cdot 1633\ H_2O$

$C_8H_{12}O$ ber.: C, 77,4; H, 9,6

Funnet: C, 76,9; H, 9,7

$$d\,\frac{19{,}5}{4} = O \cdot 9448;\ n_D^{18} = 1{,}47546;\ M_D = 36{,}94;$$

$$\text{Ber. } M_D, (C_8H_{12}O) = 34{,}76$$

B o n s d o r f f har för den av honom framställda ketonen bestämt molekylarrefraktionen (M_D) till 36,788.

Torrdestillation av d-kamfersyrans blysalt.

Lösningen av d-kamfersyrans ammoniumsalt försattes med överskott blyacetat-lösning. Blysaltet tvättades väl och destillerades efter torkning på samma sätt som pinsyrans blysalt. Det erhållna destillatet, som var fast och färglöst kristalliserades ur alkohol. Genom blandsmältprov med på annat sätt framställd kamfersyreanhydrid konstaterades produktens identitet.

Blysaltets blyhalt bestämdes genom avrykning med koncentrerad svavelsyra och uppvägning som blysulfat:

$O \cdot 4260$ subst. gav 0,2982 $Pb\,SO_4$ vilket gör 0,2037 Pb

$C_{10}H_{14}O_4Pb$, ber.: $Pb = 51{,}1\ \%$

Funnet: $Pb = 47{,}8\ \%$

Härav framgår att blysaltet var något så när rent och att icke något sammansatt salt med ättiksyra förelåg ej heller ett salt, där endast den ena av kamfersyrans karboxyler var neutraliserad med bly.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 24.

The melting- and boilingpoints of metalloidsulphide-, selenide-and- tellurideminerals.

By

L. H. Borgström.

The meltingpoints of the silicates have in recent years been zealously studied and not a few meltingpoints of minerals belonging to other groups are known. The majority of the determinations are performed according to the thermic method viz. the coolingcurves or the heatingcurves of the substances are constructed and the meltingpoints or inversionpoints found as more or less pronounced bends in these curves. The method gives very accurate and reliable results, but requires a large quantity of pure and homogeneous material; preferably 10 to 20 g and at least 2 to 3 g. The method is on that account applicable only in the case of a comparatively large quantity of the mineral being available. Beside the thermic method certain optic methods have been used. According to the latter methods the sample is exposed to a slowly increasing temperature and carefully scrutinized the while with a microscope or with the eye alone. The optic method, especially if a microscope is used, renders possible the determination of the meltingpoint of a single little mineralsplinter weighing only a few milligrams. While on the other hand against the method it is said, that it usually does not warrant an exact estimation of the temper-

ature of the sample at the moment it melts. The heating is as a rule performed in an electric furnace, which may be regarded as an airbath, in which the pyrometer and the sample are placed near one another. Only if the heating is very slow it is possible to attain a sufficient uniformity of temperature, which alone can render this method accurate.

With the object of evading the disadvantages of the cited methods the author has employed a procedure, which is analogous to the one commonly used in the practice of organic chemistry. A very small quantity of the mineral was inserted into a glasscapillary and heated in a liquid, the temperature of which was observed. Ostwald and Luther[1]) have estimated the accuracy of this method in the laboratories of organic chemistry to 0,2°—0,5°. The superiority of the liquid bath over the airbath is illustrated by the difference in the length of time required by a mercurythermometer to adjust itself to the temperature of the bath. While thus the difference in temperature between a thermometer and a liquid disappears in 3 to 10 seconds, if the bath is stirred, and in 15 to 30 seconds, if the stirring is omitted, 3 to 10 minutes are necessary in circulating vapours and 15 to 30 minutes in a stagnating gas[2]). As bathliquids the following molten salts have been used by the author. They are all at the temperatures of the experiments colourless, clear and very fluid:

from	810° upwards		pure	$NaCl$			
between	630°	and 850°	7 parts	Na_2SO_4	and	3 parts	$NaCl$
»	380°	» 650°	3 »	KCl	»	1 part	$LiCl$.
»	220°	» 450°	55 »	$NaNO_3$	»	45 parts	KNO_3

The temperature was taken with a *Pt-PtRh*-thermoelement and the solder was introduced into the bath without

[1]) Ostwald-Luther. Physiko-chemische Messungen 3:d edition. Leipzig. 1910 p. 222.

[2]) Ostwald-Luther l. c. p. 93.

any protecting casing. In this way a close accordance of the variations in the indications of the millivoltmeter and the temperature of the bath was secured. Repeated trials showed, that the thermoelements were not injured by the liquids, and that their electromotive force was not changed through the influence of the baths. The thermoelement used consisted of 0,2 mm wire. It was checked by a comparison with an element of the same kind made of 0,6 mm wire tested at the Physikalische Reichsanstalt of Charlottenburg and by experiments with several standardmaterials: The meltingpoint of gold 1063,5° was determined in the usual way, thus a small piece of goldwire was soldered between the wires of the thermoelement and slowly heated in a bath and the increase of the number of millivolts observed until the gold melted and the needle of the millivoltmeter instantly returned to Zero. The meltingpoint of pure sodiumchloride 801°, was measured from the coolingcurve of 15 g of this material. The boilingpoints of sulphur, 444.5°, and of mercury, 356,9°, were found in a way similar to the procedure used at the experiments proper, a small testtube containing sulphur or mercury was heated in the bath, until the material started to boil regularly. The temperature of the bath was taken at this moment. Repeated determinations gave numbers, which seldom differed more than 2°—3° from the mean value, which was used. The correction of the thermoelement at 200° was obtained through comparison with a standard thermometer (Normaltermometer) approved of by the Physikalische Reichsanstalt in Berlin. The O-position of the millivoltmeter was in addition controlled with melting ice.

The mineralsamples were kept in small testtubes, capillaries of refractory glass drawn over the blast (K-glass, jenaglass, quarzglass), or in tubes of similar material 3 mm in diameter. The temperature of the bath was raised by degrees and the behaviour of the sample observed with magnifying glass or with the naked eye. Very conspicuous is the beginning of the fusion of such substances, which, as for inst. *NaCl*, before the fusion are a white powder

and at the meltingpoint at once change into a clear liquid, which is invisible as long as the testtube is kept in the bath, but becomes visible as a very fluid, transparent liquid if the testtube is lifted from the bath and held up to the light. A couple of milligrams in a capillary of less than 1 mm in diameter are in such case sufficient to give as accurate values as only the arrangement för the taking of the temperature allows. The fusion of other minerals for inst. auripigment is accompanied by a change of colour, by which the transition to the fluid state is much more easily detected, than it would otherwise be. Even the fusion of opaque and metallic minerals may be visible in the bath, if a fluid product is formed, in which ascending gasbubbles can be detected at 1° to 2° above the meltingpoint. If it is difficult to perceive if the point of fusion is passed or not without taking the capillary from the bath, it may be removed from time to time and studied. The slender capillary and the sample can carry only a very small quantity of heat and they cool very rapidly and allow immediately after they are taken from the bath of an investigation with the magnifying glass or the microscope. Rounded edges on the mineral-particles are usually a sign that the temperature of fusion is near. The nearing of the meltingpoint of several minerals can be proved by a sintering together of the particles in the sample. It is often advantagous to shake the capillary, or to introduce a fine wire into it in order to test if sintering has taken place and to find out the degree of the sintering. The fusion is quite evident if the sample consists of one solidified mass, in which round airholes testify that it has been thoroughly liquefied. To facilitate the investigation it is sometimes appropriate to crush the capillary with a hammer and lay bare the sample. As a repeated test requires only a small quantity of the mineral and takes very little time this operation can be performed without inconvenience. This last modification of the procedure shows great analogy to methods, which have been employed by several investigators to give decisive answers to questions on meltingpoints. For this purpose they have kept a portion of the

material for some time at a temperature just below the approximately known meltingpoint and another sample at a temperature above this point. The heated substances have been rapidly cooled and afterwards examined, usually in thin sections under the microscope. The new variant of the method has in such respects advantage over the older one, in that a very long time is necessary for a larger quantity to reach a uniform temperature (especially if the material is a bad conductor of heat) while only a few seconds are needed for the tiny quantity in the capillary to assume the temperature of the bath, which can be regulated at will.

The heating of a mineralsample in a capillary is practicable even if the mineral may not be exposed to the air during the heating, as for instance at the determination of the meltingpoints of oxidizable metals, sulphides and ferrocompounds. The circulation of the gases in a capillary are so slow that no great quantity of oxygen will reach the sample from without or from the upper part of the capillary during the trial (of at most 5 minutes). The amount of oxygen present in the lower part of the tube can again easily be calculated. The air in a tube 2 cm in length and 1 mm in diameter contains only 0,005 mg oxygen. If the diameter is 2 or 3 millimeter, the corresponding values are 0,02 and 0,04 mg oxygen. The quantity of oxygen, which is contained in the capillary is thus evidently negligeable at room temperature, at higher temperatures (500°—1,000°) it is several times smaller still.

As receptacles for the baths, only platinum and porcelainvessels have been tried. The latter crack usually if the bath is allowed to solidify in them. The nitrate mixture is an exception in this respect and can without danger be repeatedly fused and solidified in a porcelain crucible.

The gaslamp, Bunsenlamp, Mékerburner or blastlamp are the most convenient for heating up to 1,000° as they allow of a more rapid regulation than the electric heating. The electric platinum wire furnace or the Friedrich-furnace with cryptolfilling seems to render comparatively good services at higher temperatures.

To test the degree of accuracy of the determinations of the temperatures and meltingpoints attained by the outlined method some determinations of known substances were made in the same way as the experiments proper. Three determinations of the boilingpoint of mercury gave 356°, 358° and 360° (356,9). The boilingpoint of sulphur was found to be 442° and 444° (444,5°), the meltingpoint of $NaCl$ to 802° and 804° (801°) and the meltingpoint of Na_2CO_3 to 841° and 844°. A determination on 15 g of this last substance by the thermic method resulted in an agreeing value, of 846°. These numbers show that the used method can give satisfactory results.

Different minerals may on heating in a capillary exhibit other remarkable characteristics than the fusibility. Not a few let off water, sulphur, arsenic or other more or less volatile matter. Sometimes there appear sudden changes in colour or it happens that the mineral shows decrepitation, phosphorescence or some other phenomenon. In general there may occur any of the multitude of possibilities, which are mentioned in the mineralogical textbooks under the head, »behaviour by heating in closed tube». A decided progress compared with the older procedure is, that the temperatures, at which the different manifestations set in, are recorded.

The method here described is especially suitable for the investigation of the sulphides etc. of the metalloids. The meltingpoints of these are mostly so low, that no dazzling light is evolved and the meltingprocess accordingly can be seen and followed. These materials do not corrode the glass of the capillary, not even at high temperatures.

Realgar AsS. If heated in a capillary or in the closed tube the realgar darkens and fuses at 310° without any preceding stage of sintering to a rather fluid, dark cherry-red liquid. At about 500° a feeble destillate appears and grows slowly stronger until the boilingpoint is reached at 589°. — The meltingpoint of realgar from Felsöbanya was determined at 307°. A sample from Kapnik gave 312° and r. from Moldova 314°. Several determinations of the boilingpoint of material from Felsöbanya, which differed only by 4°—8°

from one another, resulted in the above stated mean value. — In his investigation of the system sulphur-arsenic J o n k e r [1]) has found the meltingpoint of AsS to be 320° and also determined the boilingpoint of AsS containing dissolved As of 534°.

Auripigment, As_2S_3. Pulverized auripigment is of a light brownish yellow colour. On heating it darkens by degrees and obtains a reddish tint. If the meltingpoint is not passed the powder will very nearly recover its original colour on cooling, a heated auripigment is always a shade browner than the fresh material. If the temperature is raised to 320°, feeble sintering is perceptible and the grains of the sample stick a little together, but even a continued heating at a temperature only a few degrees lower fails to have any effect. At 320° the mineralpowder darkens manifestly and at 325° it is completely fluid, though viscous, and of a reddish black colour. After cooling from this temperature the colour of the material becomes a clear brownish red, and the mineral stays amorphous, which easily can be stated under the microscope. The boiling sets in at 690° and before this temperature, only an insignificant destillate gathers in the capillary above the surface of the bath. — Auripigment from Felsöbanya gave the meltingpoint between 325° and 330°, a. from Osorzan, Mutsu, Japan 324°. The above mentioned boilingpoint belongs to material from Felsöbanya. — As early as 1889 C u s a c k [2]) has investigated the fusibility of the mineral and fixed the meltingpoint at 325°. Later J o n k e r (l. c.) found 310° by the thermic method. It may be possible that the thermic method gives uncertain results for a mineral which only slowly changes state especially if the heatingcurve has to be used and not the cooling curve, as is the case with this mineral. — Experiments, at which two capillaries, one containing realgar and the other auripigment, were heated at the same time side by side, showed that realgar has a decidedly lower meltingpoint than auri-

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 62. 89. (1909).

[2]) N. Jb. f. Min. etc. 1889. I. 196.

pigment contrary to Jonker's numbers. Despite a continued heating at the temperature of complete fusion of the former mineral, the later showed no signs of fusion or even of sintering. — According Damm and Krafft[1]) As_2S_3 sublimates in vacuum at 230°.

Stibnite Sb_2S_3. The stibnite does not change percebtibly at heating before the temperature of fusion is reached at 546°. The melted mass is viscous. The boilingpoint is about 990°, at which temperature a vivid boiling commences. At a little below this temperature a small destillate may be observed on the walls of the tube. — The point of fusion of stibnite from Felsöbanya was fixed at 546°, a sample from Ivo, Japan gave 550° and a sample from Hill, N. S. W. 551°. — Pélabon[2]) placed the meltingpoint of Sb_2S_3 at 550°, Jaeger and van Klooster[3]) at 546°, which value here is adopted as probably the more accurate. Damm and Krafft (l. c.) state that Sb_2S_3 sublimates vividly into vacuum at 530°.

Bismuthinite Bi_2S_3. At 718° the bismuthinite fuses to an extremely viscous fluid, which is still quite viscous at a temperature 20° higher. — Bismuthinite from Nordmarken fused at 717°, b. from Jordasen at 720°. A sample from the first named locality was heated in a test-tube in a bunsenlamp and started to boil, but yielded some sulphur at the same temperature. For that reason the question of the exact boilingpoint was left open.

Guanajuatite Bi_2Se_3. Guanajuatite from Guanajuato fuses at 690°. — At some of the experiments it was very difficult to detect any signs of sintering or fusion, even after it had been heated to a 50° higher temperature. The sample investigated was massive very fine grained and looked homogenous but during some of the tests there appeared a number of small round drops on the mineral splinters (at or above 690°), which drops on cooling became surrounded

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. *40.* 4775 (1907).

[2]) H. Pélabon, C. r. **156.** 705.

[3]) Zeitschr. anorg. Ch. **78.** 245 (1902).

with glistening facets, resembling the faces on grains of fused pyromorphite.

Tetradymite Bi_2Te_3, Bi_2S_3. Tetradymite sinters and fuses at about 600° to a very viscous fluid. — Crystallized material from Schubkau was strongly sintered at 602°, tetradymite from Dolgelly fused completely at 600°, and t. from Pitkäranta sintered very pronouncedly at 593°. — According to Mönkemeyer[1]) the pure Bi_2Te_3, which by numerous mineralogists is supposed to be one of the chief constituents of the isomorphous mixtures, which are called tetradymite, has the meltingpoint 573°.

Molybdenite MoS_2. Molybdenite is infusible at very high temperatures. This is even clear from its behaviour before the blowpipe.

Kermesite. Sb_2S_2O. The kermesite becomes a little darker on heating but does not show any other changes before the fusion, which takes place at 517°. Satellate material from South Ham, Quebec, was nearly unchanged after a continued heating to 513°, a little sintered at 516° and fused at 517°. Bundles of fine crystalneedles from Bräunsdorf, near Freiberg in Saxony possessed the meltingpoint 518°.

The knowledge of their meltingpoints may further the speculations concerning the occurrence and formation of the metalloid-sulphides etc. in nature.

The two arsenic-minerals, realgar and auripigment fuse at a comparatively low temperature and their existence is limited to such parts of the earths crust, which have a temperature lower than 310°—320°. The general increment of heat in the earths crust is 1° for every 31 or 32 m of descent. Accordingly the point of fusion of the minerals in question would be reached at a depth of about 10,000 m. In all such regions, where volcanic activity has manifested itself in comparatively recent geological times, the increase of heat is usually two or three times more rapid, which would place the lower boundary of the zone, in which the arsenicsulphides can exist, to 5,000 or 3,000 m. below the surface of the earth.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. **46**. 415 (1905).

At still active volcanoes this zone may nearly coincide with the surface itself. — As the tension of the watervapour at 320° is about 110 atmospheres, the pressure of a watercolumn 1,000 m high would suffice to keep the water condensed at the highest temperature, which is possible inside the region, in which the arsenicsulphides may occur. On this account it is very probable that the water, which at greater depths than 1,000 m may have entered the fissures etc., in which these minerals occurred, has been in the fluid state. Only in the uppermost part of the crust a slightly superheated steam may have been in contact with realgar and auripigment without causing them to fuse. — It is very interesting to compare the geological evidence of the occurrence of arsenicsulphides with these data. The genetic conditions are obvious in such places, where these minerals occur among the sublimationproducts formed by the heat from burning coalseams as near Dresden and in several localities in the Plateau Central in France, in which realgar and auripigment have been found with sulphur and salmiac, or at such places, where these minerals have been produced at the accidental burning of orepiles consisting chiefly of pyrite, marcasite and blende, as at Beuthen in Silesia. The occurrences, where the minerals in question are volcanic sublimationproducts, as at Vesuvius, Volcano and Etna, form a different genetic group. A near relation to this group bear the deposits containing realgar or auripigment, which are separated from the water of hot springs, for instance in Yellowstone National Park and near Pereta in Tuscany. From this last kind of deposit, there are transitional stages to the important genetic group, to which all those localities belong, in which the arsenic minerals appear with stibnite in veins rich in gold and silver and connected with young (tertiery) dacite and andesite surface-eruptives, as for instance at the famous mines of Nagybanya, Felsöbanya, Kapnik and Nagyag in Hungary. Also these deposits are formed near the surface. Likewise are all secondary realgar and auripigment produced in the neighbourhood of the outcrops of ore deposits clearly formed at a low temperature and at an inconsiderable depth below

the surface. — Thus the theoretical reflections based on the knowledge of the meltingpoints and the conditions of formation in all known cases lead to the conclusion, that the arsenicsulphides are deposited within the uppermost part of the earths crust. It is in no way too much to suppose, that also the veins and other deposits of unknown age in limestones and shales were formed at a time, when the place of occurrence was not very far from the contemporaneous surface.

Stibnite occurs at many places with primary realgar and auripigment, and is thus formed at temperatures considerably lower than its own meltingpoint. The same may be said of the numerous localities, where it is accompanied by cinnabar. In other cases the stibnite itself is so to speak the geological maximum thermometer. The most important of these deposits are the, over the whole world spread, numerous goldcarrying quarzveins with a little stibnite. Several mines in Hungary, in Victoria, in Mexico and in the United States, belong to this group of ores, and the geologists regard them as formed at a slight or middling depth below the surface of the earth.

The guanajuatite is a very rare mineral and even the tetradymite and the bismuthinite are considerably less common than the preceding minerals. The bismuthinite is in a few localities found in larger quantities. — Of genetic interest is the occurrence of bismuthinite near St. Etiénne, in the Loire among the products of a burning coalseam. It is here associated with the difficultly fused galena, and not with volatile minerals like realgar and auripigment. A large number of the bismuthinite and tetradymite localities are contactdeposits and metasomatic ores formed at a considerable depth below the surface of the earth, which is testified by the connection with abyssal rocks. Bismuthinite is often found — although always in small quantities — in granitepegmatite and to pegmatite related quarzveins, which can not have been formed very near the surface.

The molybdenite appears sporadically in a large number of metasomatic and contact-ores, but its real home is in

pegmatite-dikes (and their equivalents among the quarzveins), formed at a considerable depth below the surface. The molybdenite is quite common in some of the with granitic magma connected cassiterite-wolframite-ores. These are partly related to the pegmatiteveins partly typical pneu matolytic products. The formation of the latter has seemingly combined a high temperature with a — compared to this temperature — small depth.

The antimonyoxysulphide, the kermesite, is a common secondary mineral in the upper niveaus of antimonymines. It is here associated with arsenicoxides and other oxydeminerals, which are formed through the effect of oxygen from the atmosphere. The formation of the kermesite is thus bound to the immediate neighbourhood of the surface, and the occurrence of the mineral seems to be limited to only the outmost part of the already — because of the low meltingpoint — narrow zone of the earths crust, in which it may be able to exist.

Name:	Meltingpoint	Products of weathering	Products of burning coal-seams	Ore connected with volcanic rocks	Ore conn. with abyssal rocks	Occur in pegmatites
Realgar	310	+	+	+	—	—
Auripigment	320	+	+	+	—	—
Kermesite.	517	+	—	—	—	—
Stibnite	546	—	—	+	—	—
Tetradymite	600	—	—	—	+	—
Guanajuatite	690	—	—	—	?	—
Bismuthinite.	718	—	+	—	+	+
Molybdenite	1500?	—	—	—	+	+

The table above is a summary of the data concerning the existence and formation of the metalloid-sulphideminerals which have been recorded in this paper. It shows a very pronounced analogy between the meltingpoint of the minerals here considered, and the depth below the surface of the earth, at which they probably are formed. With assistance

of this table it is possible to arrange these minerals in the following three groups: 1:o minerals formed immediately at the earths surface: realgar, auripigment, kermesite; 2:o minerals formed near the surface: realgar, auripigment, antimonite; 3:o minerals formed at greater depths: tetradymite, guanajuatite, bismuthinite and molybdenite. It will be very interesting to see, as the meltingpoints become known, if it will be possible to arrange the minerals of other mineralgroups into series, which can be divided into similar genetic groups.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 25.

Note sur le spectre de la couronne solaire intérieure, observé à Kumlinge, Finlande, pendant l'éclipse totale du soleil le 21 août 1914.

Par

R. Furuhjelm.

L'Observatoire de Helsingfors avait organisé à Kumlinge, îles d'Åland, Finlande, une mission pour l'observation de l'éclipse totale du soleil le 21 août 1914. L'instrument principal de cette mission fut le réfracteur photographique de l'Observatoire; il fut transporté en entier de Helsingfors au lieu d'observation.

L'objectif photographique du réfracteur en question fut employé pour les photographies directes de la couronne ainsi que du soleil éclipsé lors du voisinage des moments des contacts extérieurs. Pour ma part, j'avais adapté un spectrographe au tube visuel afin de photographier le spectre coronal, particulièrement pour obtenir une détermination exacte de la longueur d'onde de la célèbre raie verte du coronium. L'objectif visuel, d'une ouverture libre de 254^{mm}, a une distance focale de 396^{cm}; il a formé, par conséquent, à la fente du spectrographe une image du soleil de $36^{mm}.4$ de diamètre.

Le spectrographe avait été construit spécialement pour notre mission par MM. Otto Toepfer & Sohn, à Potsdam. Il est muni de trois prismes avec des angles de $63^{0}\ 4'$, $63^{0}\ 4'$ et $63^{0}\ 32'$ respectivement. La hauteur des pris-

mes est de 44^{mm}, la longueur des côtés de 76^{mm}. La déviation totale est de 172^{0} environ. Les prismes avaient été justés à la deviation minimum pour la raie *E*. L'objectif du collimateur a une ouverture libre de 40^{mm} et une distance focale de 36^{cm}. Trois chambres diverses avec des distances focales de 55^{cm}, 35^{cm} et 21^{cm} respectivement, appartiennent au spectrographe; pour le spectre de la couronne, j'ai utilisé la chambre avec la plus courte distance, dont l'ouverture libre de l'objectif est de 44^{mm}.

Le jour de l'éclipse, le ciel était tout à fait clair, à l'exception d'une partie de l'horizon nord-est; l'air était calme et d'une transparence exceptionelle; on pouvait donc attendre de bons résultats des observations.

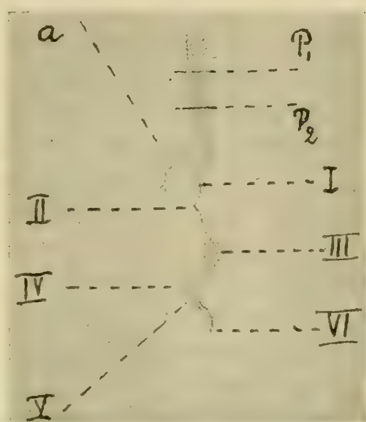
Ayant fait à Helsingfors de nombreuses expériences sur la sensibilité des diverses sortes de plaques photographiques pour les radiations vertes, je m'étais décidé à employer une plaque *Agfa-Chromo* pour le spectre de la couronne. Quant à la largeur convenable de la fente, j'avais fait quelques épreuves sur le spectre de la lune, qui m'avaient conduit à ouvrir la fente jusqu'à $0^{mm}.11$. Comme spectre de comparaison, je me suis servi du spectre solaire, qui fut photographié, 6 minutes avant la totalité, au moyen d'un diaphragme, aux deux côtés du domaine de la plaque réservé pour le spectre de la couronne. Afin d'éviter les changements de température des prismes, le spectrographe avait été couvert d'une double couche d'ouate.

La fente fut placée radialement au bord du soleil, au voisinage le plus rapproché du point du deuxième contact. Immédiatement avant la pose, j'ai poussé devant la fente un autre diaphragme avec une ouverture de $2^{mm}.4$, de sorte que le spectre coronal, jusqu'à $2'.1$ du bord du soleil, fut photographié entre les deux spectres solaires.

Pendant la totalité, le ciel fut continuellement clair. La plaque fut posée de 44^{s} jusqu'à $2^{m}\ 5^{s}$ après le commencement de la totalité; la durée de la pose fut donc de 81^{s}.

Le cliché obtenu est à plusieurs points de vue très intéressant. Le spectre continu s'étend assez régulièrement de λ 450 à λ 590, avec une longueur de $38^{mm}.7$. Il est interrompu

par quelques raies brillantes, entre autres par la raie verte du coronium. Celle-ci, visible même à l'œil nu, présente un aspect digne d'une attention spéciale et dont la figure ci-contre donne une idée. Au voisinage du bord solaire, jusqu'à la hauteur d'environ 1′, la raie est d'une largeur à peu près égale; puis elle devient plus étroite et forme une pointe pour continuer enfin en ligne de zigzag irrégulière. L'excroissance marquée *a*, très faible il est vrai, est particulièrement remarquable. En un mot, la forme de la raie, explicable peut-être par des mouvements de tourbillon dans la matière coronale, est très semblable à celles qu'on a observées souvent chez les raies des protubérances. Ce fait me semble indiquer une relation plus étroite qu'on ne l'a crue jusqu'ici, entre les protubérances et la couronne.



Les autres raies brillantes du spectre coronal sont moins distinctes et plus fines que la raie verte; elles s'étendent du bord solaire à des hauteurs inégales. Nous donnons ci-dessous des indications plus détaillées sur ces raies. Quelques raies de Fraunhofer, quoique très faibles, sont aussi visibles dans le spectre.

Le cliché a été mesuré avec le microscope monoculaire d'un stéréocomparateur de Zeiss; une révolution de la vis du microscope est égale à $0^{mm}.1$. Les erreurs périodiques et progressives de cette vis sont négligeables. Sept séries de mesures ont été faites pour déterminer la longueur d'onde des diverses parties de la raie du coronium et des autres raies.

Ces séries sont les suivantes:

Série A: La raie verte et 10 raies de comparaison du spectre solaire.

Série B: La raie verte et les mêmes raies solaires.
» C: La raie verte et trois autres raies coronales avec 9 raies solaires, dont 4 sont communes aux séries A et B.
» D: La raie verte et les trois autres raies coronales avec 9 raies solaires, dont 2 sont communes aux séries A et B et 1 à la série C.
» E: Une raie coronale avec 7 raies solaires.
» F: La même raie coronale et 6 raies solaires, dont 3 sont communes à la série E.
» G: Trois raies coronales et 6 raies solaires.

Toutes les mesures ont été exécutées dans deux positions du cliché, séparées de 180°. Les longueurs d'onde sont calculées d'après la formule de Cornu-Hartmann.

Quant à la partie de la raie verte présentant une largeur égale, j'en ai mesuré les limites et le milieu au voisinage de deux points P_1 et P_2, situés aux distances de 0'.4 et 0'.6 du bord du spectre. Voici les résultats, exprimés en unités d'Ångström. Les moyennes sont formées en donnant aux séries A et B le poids ½ et aux séries C et D le poids 1.

	P_1			P_2		
	Limite	Milieu	Limite	Limite	Milieu	Limite
Série A	5300.69	5303.37	5305.98	5300.70	5303.34	5305.78
» B	.85	.40	.74	.69	.28	.73
» C	.77	.35	.90	1.02	.54	.77
» D	.75	.51	.92	0.98	.43	.69
Moyenne	5300.76	5303.41	5305.89	5300.93	5303.43	5305.74

En moyenne, on obtient pour le milieu de la raie

$$\lambda = 5303.42 \pm 0.017 \text{ (erreur probable).}$$

Les deux limites donnent en moyenne pour le milieu:

$$\lambda = 5303.33 \pm 0.010.$$

Si l'on attribue à cette valeur le même poids qu'à la précédente, on obtient comme valeur définitive:

$$\lambda = 5303._{38} \pm 0._{020}.$$

Ce résultat est en bonne concordance avec celui de M. Campbell, qui a obtenu la valeur 5303.26. [1])

Les autres points mesurés sur la raie verte sont notés sur la figure p. 3. Les valeurs obtenues pour les longueurs d'onde de ces points sont les suivantes:

Point	I	II	III	IV	V	VI
Série A	5302.72	5305.28	5299.73	5310.20	5307.86	5302.86
» B	.65	.26	.44	09.97	.66	.78
» C	.73	.61	.70	.99	.92	.90
» D	.75	.42	.86	.83	.82	.71
Moyenne	5302.73	5305.43	5299.72	5309.96	5307.83	5302.81

Ces valeurs comparées à celles que nous venons d'obtenir ci-dessus pour la partie de largeur égale de la raie, indiquent des vitesses radiales considérables dans la matière coronale. Pour le point II, par exemple, on calcule une vitesse de + 116^{km} par seconde. Peut-être les irrégularités de la raie pourraient-elles s'expliquer aussi par des pressions anomales dans la couronne. Toutefois, on est conduit à conclure des faits constatés que ces irrégularités empêchent de mesurer la longueur d'onde de la raie avec une précision suffisante pour déterminer la vitesse de rotation de la couronne, tentative faite déjà plusieurs fois à l'occasion des éclipses.

Pour les autres raies brillantes, que je désigne ici par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7, j'ai obtenu les longueurs d'onde suivantes:

---

[1]) *Astrophysical Journal*, Vol. X, p. 190.

Raie 1[1])

	Limite	Milieu	Limite
Série E	4565.44	4566.70	4568.01
» F	.72	.95	7.99
Moyenne	4565.58	4566.82	4568.00

Moyenne des limites et du milieu: 4566.81.

Raie	2	3[1])	4	5	6	7
Distance du sommet au bord du spectre : . . .	0′.8		1′.1	0′.5	0′.5	0′.7
Série C	5381.08	5393.58	5433.68			
» D	.04	.47	.46			
» G				5534.8	5597.7	5657.7
Moyenne	5381.06	5393.52	5433.57	5534.8	5597.7	5657.7

La plupart de ces raies n'ont pas été observées auparavant dans le spectre de la couronne. Elles ne sont pas de la même forme que la raie verte: leur nature coronale n'est donc pas démontrée. Quant à la raie 1, trouvée déjà par d'autres observateurs, elle présente des irrégularités semblables à celles de la raie verte; elle appartient donc très vraisemblement à la couronne.

Les détails des recherches que nous venons de résumer seront publiés ultérieurement.

Helsingfors, 1915 Mars.

[1]) La raie s'étend jusqu'à l'autre bord du spectre.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 26.

Chromosomenstudien an Mischlingen.

Von

Harry Federley.

Helsingfors.

(Vorgelegt am 22. März 1915.)

Unter dem gemeinsamen Titel »Chromosomenstudien an Mischlingen» habe ich die Absicht das Verhalten der Chromosomen bei der Spermatogenese und Ovogenese experimentell erzeugter Mischlinge zu beschreiben und mit den entsprechenden Verhältnissen bei den reinen Eltern zu vergleichen. Ich hoffe durch diese Beiträge die Frage von der Bedeutung der Chromosomen und ihrer Konjugation für die Vererbungsvorgänge, das Rätsel von der Konstanz der intermediären Artbastarde und ihrer relativ hochgradigen Sterilität im Gegensatz zu der Spaltung der Anlagen und Fertilität der mendelnden Hybride, sowie das Problem von der Entstehung neuer Rassen und Biotypen durch Bastardierung in ein klareres Licht zu stellen. Die Untersuchungen schliessen sich meinen früheren Arbeiten über die Spermatogenese von verschiedenen Arten und Mischlingen der Lepidopteren-Gattungen *Pygæra* (1913) sowie *Smerinthus* und *Dilina* (1914) an und bezwecken, wie diese, eine Brücke zwischen den beiden Hauptrichtungen der modernen Genetik, der Keimzellenforschung und dem Mendelismus, zu schlagen. Sie behandeln nämlich, wie gesagt, zytologische Vererbungsfragen an einem auf experimentellem Wege erhaltenen Material und suchen gleichzeitig, soweit möglich, eine mendelistische Analyse der Spaltungen in den Bastarden zu ermitteln. In

den meisten Fällen ist diese Analyse allerdings eine Unmöglichkeit gewesen, weil nicht nur Art- sondern auch Rassen-Bastarde unter einander in unerwartet hohem Grade unfruchtbar sind und mit den Eltern rückgekreuzt eine zu geringe Anzahl lebensfähiger Individuen liefern um dem Untersucher eine einigermassen sichere Vorstellung von den Spaltungen zu geben. Aber in diesem Falle bieten die Ursachen dieser gänzlich fehlenden oder unvollständigen Fruchtbarkeit der F_1-Bastarde sowie diejenigen Verhältnisse, die das frühzeitige Absterben der F_2-Embryonen bedingen, schon an und für sich ein hochinteressantes Thema, über welches noch gar keine oder nur sehr unvollständige Untersuchungen vorliegen. Und dennoch würde ein tieferer Einblick in die wirkliche Natur dieser Erscheinungen zweifelsohne auch eine Förderung unseres Verständnisses von den allgemeinen Vererbungsvorgängen bedeuten.

Die experimentelle Vererbungslehre hat zweifellos die moderne Genetik geschaffen, sowie sie in erster Linie zu ihrem enormen Aufschwung in dem ersten Dezennium des zwanzigsten Jahrhunderts beigetragen hat. Sie hat dagegen in der zweiten Decade verhältnismässig geringe Fortschritte zu verzeichnen gehabt und hauptsächlich die schon früher gewonnen Resultate nur noch bestätigen und die Theorien befestigen können. Es scheint mir, dass sie an einem toten Punkt angelangt ist, von welchem sie sich nicht ohne Hilfe wieder herausarbeiten kann. Hier reicht ihr ihre Schwester, die Keimzellenforschung, eine helfende Hand, aber es scheint, als ob sie sich nur sehr zaghaft entschliessen könnte diese anzunehmen. Unter den Mendelianern ignorieren nämlich noch viele die durch die Keimzellenforschung erzielten Resultate, weil sie zu einem Gebiet gehören, das von der experimentellen Vererbungsforschung als vollständig getrennt angesehen wird. So hat — um nur ein Beispiel zu nennen, — ein Führer der Mendelianer vor kurzem die Ursachen der Sterilität einiger Bastarde eingehend behandelt und dabei ausschliesslich die hypothetischen mendelistischen Interpretationen berücksichtigt, dagegen die weit tiefer eingedrungenen zytologischen Forschungen gänzlich ignoriert.

Wie ich schon früher (1913) dargelegt habe, scheint mir die Zeit reif für ein Zusammengehen der beiden Forschungsrichtungen, und in den letzten Jahren habe ich bei meinen eigenen Arbeiten diesen Gedanken den leitenden sein lassen. Im Sommer habe ich gekreuzt, gezüchtet und die Keimzellen der verschiedenen Formen fixiert und im Winter das gewonnene zytologische Material behandelt und bearbeitet. Während dieser Arbeit hat sich bei mir die Überzeugung immer mehr und mehr befestigt, dass der eingeschlagene Weg der richtige ist. Gleichzeitig muss ich aber auch zugeben, dass er durchaus kein besonders angenehmer und fröhlicher ist, denn die beiden Richtungen fordern bekanntlich eine ganz verschiedene Technik, die bei beiden ebenso mühsam und vor allem unglaublich zeitraubend ist. Es ist mir deshalb sehr erklärlich, dass so wenige Genetiker ihr für Kreuzungsversuche benutztes Material zugleich auch für zytologische Untersuchungen verwerten. Die Sklavenarbeit bei der Züchtung stellt schon an und für sich die Geduld und Ausdauer auf eine harte Probe, die, wenn sie dazu noch mit der grosse Genauigkeit und viel Zeit fordernden mikroskopischen Technik kombiniert wird, nur mit Anstrengung der äussersten Kräfte bestanden wird. Was mir aber nicht erklärlich scheint, ist das fehlende Verständnis für eine so fordernde Arbeit, und ich schliesse mit den wohl begründeten Worten von Morgan (1913): »The time has come, I think, when a failure to recognize the close bond between these two modern lines of advance can no longer be interpreted as a wise or cautious skepticism.»

I. Die Chromosomenkonjugation bei der Gametogenese von Smerinthus populi var. austauti × populi. Ein Beitrag zur Frage der Chromosomenindividualität und der Gametenreinheit.

Einleitung und Fragestellung.

Bei meinen Untersuchungen über die Spermatogenese einiger Bastarde der Schmetterlingsgattungen *Pygæra*, *Smerinthus* und *Dilina* konnte ich nachweisen, dass die Affinität

zwischen den artfremden Chromosomen in dem Konjugationsstadium bei den verschiedenen Art- und Rassen-Kombinationen eine sehr verschiedene ist.

Bei den Bastarden *Pygæra anachoreta* F. ♀ × *P. curtula* L. ♂ und *Smerinthus populi* L. ♀ × *Sm. ocellata* L. ♂ konnte ich in mehreren Spermatozyten eine Chromosomenzahl feststellen, welche die Summe der haploiden Chromosomenzahlen der Elternarten gleich kam, während in anderen zahlreichen Zellen diese Summe annähernd erreicht wurde. Die Affinität zwischen den artfremden Chromosomen fehlte also hier vollständig oder war nur zwischen ein paar Chromosomen vorhanden, weshalb die Konjugation überhaupt nicht oder nur zwischen diesen letzterwähnten erfolgte. (Vgl. Federley, 1913, 1914).

Die reziproken Kreuzungen der Linnéschen Arten *Pygæra curtula* L. und *P. pigra* Hufn. ergaben wiederum Bastarde, bei denen ein ganz geringer Teil der artfremden Chromosomen bei der Spermatogenese fast regelmässig konjugierte. Hier war also die Affinität nur zwischen einer kleinen Anzahl der artfremden Chromosomen vorhanden.

Schliesslich zeigte die Bastardierung der europäischen Form von *Smerinthus ocellata* L. mit ihrer chinesischen var. *planus* Wlk., dass sehr ähnliche und nach der systematischen Auffassung ganz nahe verwandte Formen, die mit einander gepaart sogar einen sehr hohen, nur ganz unbedeutend hinter dem normalen zurückstehenden Prozentsatz Nachkommen ergeben, dennoch in bezug auf ihre Chromosomen weit von einander differenziert sein können. Die Untersuchung der Spermatogenese des Mischlings zeigte nämlich, dass nur ein relativ geringer Teil der rassefremden Chromosomen die Konjugation eingeht. Während die beiden Eltern ausnahmslos in den Spermatozyten 27 Chromosomen aufweisen, schwankt die haploide Chromosomenzahl bei dem Mischling zwischen 36 und 49. In diesem Fall hatten also 5—18 Chromosomenpaare konjugiert.

Ausser den hier erwähnten Bastarden habe ich noch einige untersucht, über welche ich bis jetzt noch nichts veröffentlicht habe. Sie lassen sich meistens zwischen der

zweiten und dritten hier angeführten Gruppe einfügen, und zeigen immer eine Anzahl konjugierender Chromosomen.[1]

Es geht also schon aus den wenigen bis jetzt untersuchten Mischlingen deutlich hervor, dass die Affinität zwischen den artfremden Chromosomen eine sehr verschiedene sein kann. Zwischen einigen Arten fehlt sie gänzlich, bei anderen kann sie nur zwischen wenigen Chromosomen vorhanden sein oder sie äussert sich in einer verhältnismässig grossen Zahl. Demzufolge wird das Verhältniss zwischen der Anzahl der konjugierten, bivalenten und der selbständigen, univalenten Chromosomen bei der Gametogenese der verschiedenen Bastarde ein sehr verschiedenes sein. Es lag also nahe zu vermuten, dass eine Kombination gefunden werden könnte, in welcher sich eine fast unverminderte Chromosomenaffinität mit Ausnahme eines oder weniger Chromosomenpaare beibehalten hätte. Das Auffinden einer solchen Mischlingsform schien mir von grösster Bedeutung, weil ihre Chromosomenverhältnisse viele in vererbungs- und deszendenztheoretischer Hinsicht wichtige Fragen beleuchten könnten.

Erstens könnte das viel erörterte Problem von der *Unfruchtbarkeit der Artbastarde* seiner Lösung näher gebracht werden, denn wenn ein Mischling mit fast vollständiger Affinität zwischen den Chromosomen der Elternformen eine grössere Fruchtbarkeit zeigte, wäre dies für meine Erklärung, dass die Ursache der Sterilität der Speziesbastarde in der mangelnden Chromosomenaffinität zu suchen sei, eine nicht geringe Unterstützung.

Zweitens könnte die von mir früher berührte Frage, ob die Anzahl der konjugierenden Chromosomen in allen Gameten desselben Bastardindividuums immer eine konstante ist, oder *ob sich die Konjugationsverhältnisse in verschiedenen Keimzellen verschieden gestalten*, durch eine eingehende statistische Untersuchung zahlreicher Spermatozyten eines Mischlings mit einer nicht allzu grossen Chromosomenzahl beantwortet werden. Wie ich später zeigen werde, hat diese Frage ein grosses theoretisches Interesse, indem sie nicht nur die Hypothese von der *Individualität der Chromosomen* aufs

engste berührt, sondern auch die *Theorie von der Gametenreinheit* auf eine harte Probe stellt.

Drittens wäre auch anzunehmen, dass das Problem von der *Entstehung neuer Arten oder Biotypen infolge von Bastardierung* durch eine eingehende Untersuchung der Chromosomenverhältnisse bei Mischlingen zwischen nahe verwandten Formen in ein klareres Licht gestellt werden könnte, wie ich dies schon in einem früheren Aufsatze (1914) angedeutet habe.

Material.

Da man aus der grösseren oder geringeren somatischen Ähnlichkeit zweier Formen, durchaus nicht auf eine stärkere oder schwächere Chromosomenaffinität schliessen darf, wie meine Kreuzungsversuche der europäischen *Smer. ocellata* mit ihrer chinesischen var. *planus* beweisen, beschloss ich aufs Geratewahl eine Reihe Bastardierungsexperimente zwischen nahe verwandten Formen für den Sommer 1914 vorzubereiten in der Hoffnung unter den Mischlingen das gewünschte Untersuchungsobjekt zu finden. Es war meine Absicht in erster Linie unsere hiesigen nordischen Formen mit solchen südlicher Herkunft zu kreuzen. Um das nötige Material aus Süd- und Mitteleuropa zu erhalten stellte ich mich in Verbindung mit Entomologen in der Schweiz, Deutschland und Oesterreich, und durch ihr freundliches Entgegenkommen erhielt ich auch eine Anzahl Puppen aus den genannten Ländern. Die aus diesen Puppen ausschlüpfenden Falter sollten teils in der Gefangenschaft mit Imagines gekreuzt werden, die ich als Raupen in Finland gesammelt hatte, teils hoffte ich durch die frischausgeschlüpften südeuropäischen Weibchen hiesige Männchen im Freien anlocken und zur Kopula bringen zu können. Leider ging durch ungünstige Witterung im Frühjahr 1914 eine sehr grosse Anzahl der importierten Puppen zu Grunde, und die wenigen ausschlüpfenden Falter waren meistens so schwach, dass die Männchen die Begattung nicht vornahmen und die Weibchen keine Männchen heranlockten. Nur zwei verkrüppelte deutsche ♀♀ der ab. *ulmi* Staud. von *Dilina tiliæ* L. wurden durch

hiesige ♂♂ im Freien begattet. Das eine Gelege war nicht befruchtet; das andere ergab zwar eine grosse Anzahl Raupen, die jedoch alle als halberwachsen an einer Infektionskrankheit starben. Schliesslich gelang es mir noch ein Männchen der böhmischen Rasse von *Dicranura vinula* L. mit der hiesigen Form *fennica* Schultz zu paaren; obgleich die Brut dieser Verbindung auch nur sehr schlecht gedieh, erhielt ich dennoch das nötige Material für eine Untersuchung der Gametogenese. Über die Resultate werde ich später berichten.

Meine eigenen Anstrengungen einen Mischling zwischen Eltern zu erhalten, die in bezug auf die Affinität der Chromosomen einander sehr nahe stehen, wurden also nur mit geringem Erfolg gekrönt. Durch die liebenswürdige Vermittlung des Herrn Dr. E. Kunz, dem ich auch hier meinen besten Dank sagen möchte, erhielt ich aber 20 Eier, die aus der Kreuzung *Smerinthus populi* L. var. *austauti* Staud. ♀ × *Sm. populi* L. ♂ stammten. Gerade der Mischling zwischen diesen beiden Rassen schien alle meine Ansprüche zu erfüllen, denn nach den experimentellen Untersuchungen von Standfuss (1909) ergaben die Eier von diesen in sich kopulierten Rassenmischlingen 41—83 % Raupen, also eine verhältnismässig sehr hohe Zahl. Von diesen starben aber während des Heranwachsens weitaus die Überzahl, und von den bis zur Puppe gelangten 4—14 % waren die meisten bis zur zwerghaften Dimensionen verkümmert. Aus diesen Resultaten schien also hervorzugehen, dass erstens die Fruchtbarkeit des Mischlings eine erhebliche ist, und zweitens die Entwicklung der F_2-Individuen dennoch nicht normal erfolgt. Aber hieraus konnte wieder einerseits auf nur unbedeutende Störungen der Gametogenese des F_1-Bastards andererseits aber auch auf nicht geringe Anomalien bei der Entwicklung der F_2-Individuen geschlossen werden, welche Anomalien wahrscheinlich in einer anomalen Chromosomengarnitur ihre Ursache hatten. Diese Vermutungen scheinen durch die Untersuchungen der Gametogenese einiger F_1-Mischlinge bestätigt zu werden. Ehe ich aber die Verhältnisse bei dem Mischling beschreibe, werde ich kurz über die Elternformen berichten und die Reifung der Gameten, soweit sie mir bekannt ist erörtern.

Smer. populi L. ist ein sehr häufiger Schwärmer, der über ganz Europa mit Ausnahme der Polarregion und Griechenland verbreitet ist. In der Färbung und Zeichnung ist er ziemlich variabel. Die Farbe scheint besonders wechselnd zu sein. Man trifft alle Töne zwischen dunkel stahlgrau und lehmgelb, mit oder ohne röthlichen oder violetten Anflug. Eine Menge Varietäten sind deshalb auch beschrieben worden, über deren Wert die Ansichten der Systematiker jedoch sehr verschieden sind. Wie ich mich selber habe überzeugen können, sind einige der beschriebenen Formen nur als Temperaturmodifikationen aufzufassen. Vererbungstheoretische Versuche mit den verschiedenen Formen, unter denen sich wohl auch wahre Biotypen finden werden, sind meines Wissens nicht angestellt worden.

Das in C a r n o y s Flüssigkeit fixierte Material, welches ich für meine Untersuchungen der Spermatogenese benutzte, stammte aus Leipzig und gehörte vermutlich einer zweiten Generation an.

Smer. populi var. *austauti* Staud. kommt ausschliesslich in Marokko und Algier vor und ist eine Riesenrasse. Sie bildet eine Parallele zu der var. *atlanticus* Aust., welche ebenfalls eine gigantische Form der europäischen *Smer. ocellata* L. darstellt und auch in Nordafrika verbreitet ist. Die var. *austauti* zeichnet sich ausserdem durch ihre Blässe aus; alle bei der Hauptform dunkelgrauen Teile der Flügel sind nämlich hier hell grauweiss, und der Körper hat dieselbe weisslich graue Farbe.

Von der reinen Varietät habe ich leider kein für zytologische Zwecke taugliches Material erhalten können. Alle meine Bemühungen im Frühjahr und Sommer 1914 waren resultatlos, und Aussichten für ein besseres Gelingen im Jahr 1915 sind selbstverständlich nicht vorhanden. Da es unter den jetzt in Europa herrschenden traurigen Verhältnissen, nicht vorauszusagen ist, wann es möglich wird das mir fehlende Material anzuschaffen, habe ich mich dazu entschlossen meine Untersuchungen zu veröffentlichen, trotzdem sie unvollständig sind.

Der Mischling soll sowohl in bezug auf Körpergrösse als Färbung intermediär sein, wie mehrere Züchter berichten. Das einzige Exemplar, das sich bei mir bis zum Imagostadium entwickeln durfte, trug auch ein intermediäres Farbenkleid. Dass die Grösse diejenige von *populi* nicht beträchtlich übertraf ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, dass die Raupen eine schwere Infektionskrankheit durchzumachen hatten, an welcher sehr viele zu Grunde gingen.

Mein Untersuchungsmaterial von dem Mischling stammte aus einer Kopula zwischen einem importierten *austauti* ♀ und einem im Freien (Sachsen) angelockten *populi* ♂. Sämtliche 20 Eier, die ich erhielt, waren befruchtet, und die Embryonen entwickelten sich gut; 2 hatten jedoch nicht die Kraft die Eischale zu durchnagen. Von den 18 ausgeschlüpften Raupen starben leider die meisten an einer Darmkrankheit; nur vier machten die letzte Häutung durch. Von diesen wurden drei getötet und ihre Gonaden in den Gemischen von Carnoy und Lenhossek (Sublimat-Eisessig-Alkohol) fixiert; es waren 2 ♀♀ und 1 ♂. Das vierte Stück entwickelte sich bis zum Imago, einem Weibchen, dessen Ovarien fixiert wurden. Ausserdem fixierte ich den Testis einer halberwachsenen Raupe. Alle die übrigen Raupen starben in so jungen Stadien, dass sie noch keine Gametozyten entwickelt hatten, weshalb eine Fixierung der Gonaden für unsere Zwecke resultatlos gewesen wäre.

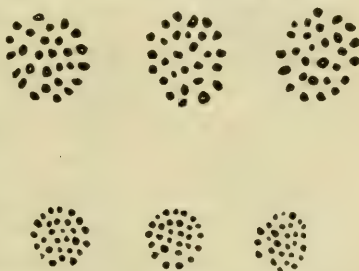


Fig. 1. *Sm. populi.* Äquatorialplatten der ersten und der zweiten Reifungsteilung mit 28 Chromosomen.

Die Gametogenese.

Smer. populi. Die diploide Chromosomenzahl ist nicht möglich in der Spermatogenese festzustellen, weil die Chromosomen sehr dicht an einander liegen und dazu noch öfter zusammengeballt sind. Beide Reifungsteilungen sind dage-

gen äusserst deutlich; die Chromosomen sind relativ gross und immer leicht zu zählen. Ihre Anzahl ist, wie die Fig. 1 zeigt, ausnahmslos 28.

Die Ovogenese habe ich nicht untersucht.

Smer. austauti. Wie gesagt, gelang es mir nicht Untersuchungsmaterial von der reinen Varietät anzuschaffen. Es ist aber fast sicher, dass die var. *austauti* dieselbe Chromosomenzahl wie ihre Hauptform besitzt, wovon man sich durch eine Untersuchung des Mischlings überzeugen kann. Jedenfalls besitzt sie nicht mehr Chromosomen als *populi;* die Möglichkeit, dass die Anzahl dagegen eine geringere wäre, ist nicht ganz ausgeschlossen, obgleich unwahrscheinlich. Für diejenigen Fragen, die uns in diesem Aufsatze in erster Linie interessieren ist ein kleiner Unterschied übrigens belanglos.

Smer. austauti ♀ × *populi* ♂. Die Beschreibung der Gametogenese gründet sich wie gesagt auf die Testis zweier Raupen und das Ovarium eines Imago-Weibchens.

Die Spermatogenese. Die beiden Testes waren äusserlich vollständig normal; an den Schnittpräparaten konnte festgestellt werden, dass der normale Verlauf der Spermatogenese auf keinem Punkte gestört war. Keine von den bei Bastarden üblichen Degenerationserscheinungen, wie unvollständige Trennung der Tochterzellen, Pseudoamitosen oder Vakuolisierung des Zellinhalts war zu entdecken.

Die Spermatogonienteilungen waren denjenigen bei *populi* ganz ähnlich und das Synapsisstadium machte einen in jeder Hinsicht normalen Eindruck. Auch der Verlauf der Reifungsteilungen sowie der Metamorphose der Spermatiden in Spermatozoen wies nichts anomales auf. Nur die Zellengrösse war eine etwas erheblichere als bei *populi,* darin lag der Unterschied.

Ein genaues systematisches Studium der Chromosomen in der Metaphase der ersten Reifungsteilung enthüllte dennoch die Mischlingsnatur der Raupen. Während nämlich reine Arten immer eine konstante Chromosomenzahl besitzen, schwankte diese bei unserem Mischling zwischen 28 und 33.

Da die Hauptaufgabe der Untersuchung diejenige war die Anzahl der konjugierenden Chromosomen in so zahlreichen

Spermatozyten wie möglich festzustellen, beschloss ich den grösseren und an Reifungsteilungen reicheren Testis systematisch zu durchmustern und die Chromosomenzahl in jeder Zelle zu notieren, wo es möglich war dieselbe exakt zu bestimmen. Hierbei wurden nur solche Äquatorialplatten berücksichtigt, deren Chromosomen alle in einem Schnitt liegen. In durchschnittenen Aequatorialplatten ist es nämlich nicht möglich sicher zu entscheiden, ob ein Chromosom durch das Messer in zwei Teilen zerlegt und auf zwei Schnitte verteilt worden ist, oder ob es sich um zwei ganze, selbständige Chromosomen handelt. Weiter schien es mir wünschenswert die Zellen jeder Zyste besonders zu buchen, um zu erfahren, ob vielleicht die Zahl in ein und derselben Zyste konstant oder die Variationsbreite eine geringere sei. Bei meinen früheren Untersuchungen hatte ich nämlich die Erfahrung gemacht, dass die Zellen einer Zyste sehr oft, — sogar in der Regel — gewisse gemeinsame Züge aufweisen, und man konnte ja in dem Fall an einem Einfluss der gemeinsamen Samenmutterzelle der Zyste denken.

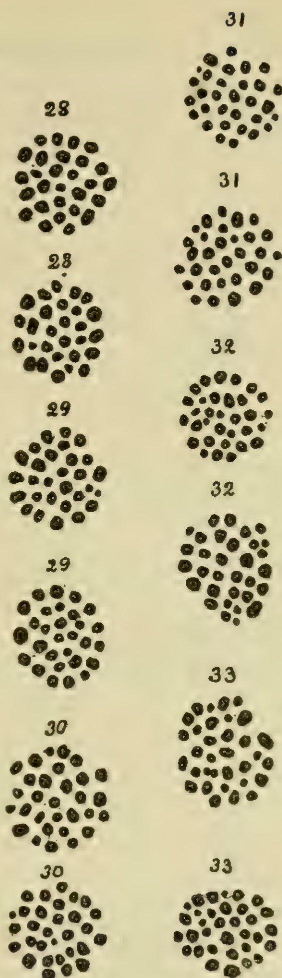


Fig. 2. *Sm. austauti* × *populi.* Die erste Reifungsteilung der Spermatogenese. Äquatorialplatten mit 28—30 Chromosomen.

Fig. 3. *Sm. austauti* × *populi.* Die erste Reifungsteilung der Spermatogenese. Äquatorialplatten mit 31—33 Chromosomen.

Das Resultat dieser Untersuchung habe ich in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt, und die Figuren 2 und 3 geben uns eine Vorstellung von den sechs äusserlich verschiedenen Typen der Chromosomengarnitur.

Chromosomenzahl

Zahl der Zellen mit dieser Chromosomenzahl auf die 23 untersuchten Zysten verteilt.

	28	29	30	31	32	33	
N:o 1	1	1	—	—	—	—	
» 2	—	—	1	—	—	—	
» 3	—	—	3	—	1	2	
» 4	2	—	1	—	—	—	
» 5	—	2	1	1	—	1	
» 6	2	1	1	—	—	1	
» 7	2	3	1	—	—	—	
» 8	—	1	—	—	—	—	
» 9	1	2	—	—	—	—	
» 10	3	—	—	—	—	—	
» 11	1	—	—	—	—	—	
» 12	—	1	—	—	—	—	
» 13	—	1	—	—	1	—	
» 14	2	1	—	—	—	—	
» 15	—	2	—	—	—	—	
» 16	3	4	5	1	—	1	
» 17	1	1	1	—	—	—	
» 18	2	—	1	—	—	—	
» 19	—	—	—	1	—	—	
» 20	1	7	—	—	1	—	
» 21	4	1	1	—	—	—	
» 22	2	—	—	1	—	—	
» 23	—	2	1	—	—	—	
Totale Anzahl	27	30	17	4	3	5	= 86

Wie aus der Tabelle und den Abbildungen klar hervorgeht, schwankt die haploide Chromosomenzahl zwischen 28—33. Unter der Voraussetzung, dass *austauti* ebenso wie *populi* 28 Chromosomen als haploide Zahl besitzt, haben also in 27 Zellen alle *populi* Chromosomen mit denjenigen von *austauti* konjugiert, und die ganze Spermatogenese hat, nach allem zu urteilen, hier einen vollständig normalen Verlauf gehabt. In 30 Spermatozyten war die Konjugation nur zwischen 27 Chromosomenpaaren eingetreten, in 17 Zellen war dies der

Fall mit nur 26 Chromosomen, und in resp. 4, 3, 5 Spermatozyten war die Affinität zwischen den rassefremden Chromosomen so gering, dass die Konjugation nur zwischen resp. 25, 24 und 23 Chromosomen stattfinden konnte. Hierdurch wurde also die haploide Chromosomenzahl auf resp. 31, 32, 33 erhöht.

Ein Vergleich zwischen den 12 abgebildeten Äquatorialplatten zeigt, dass diejenigen, welche eine grössere Anzahl Chromosomen besitzen auch zahlreichere kleine solche aufweisen, wogegen die Platten mit 28 Chromosomen keine kleine haben. Diese kleinen sind mit aller grösster Wahrscheinlichkeit die unkonjugierten univalenten Chromosomen, die selbstverständlich in den Platten mit 32 und 33 Chromosomen am zahlreichsten sein müssen. Allerdings muss zugegeben werden, dass der Grössenunterschied nicht in allen Platten deutlich zu erkennen ist. So hat z. B. die obere Platte mit 30 Chromosomen in Fig. 2 keine solche, die man ohne Zögern sofort als univalent bezeichnen würde. Derartige Ausnahmefälle sind jedoch leicht verständlich. Die Grösse der Chromosomen, wie sie sich uns unter dem Mikroskop präsentiert, hängt nämlich in hohem Grade von der Lage der länglichen Chromosomen ab. Nur wenn alle ganz parallel mit einander in der Längsachse der Spindel liegen, ist ein exakter Vergleich überhaupt möglich. Liegt ein kleines Chromosom schief, so macht es einen grösseren Eindruck und wird leicht von dem Beobachter in eine zu hohe Grössenkategorie eingereiht. Die verschiedene Grösse der normalen Chromosomen, wie sie in der Fig. 1 und in den Platten mit 28 Chromosomen der Fig. 2 deutlich zum Ausdruck kommt, erschwert auch erheblich die Entscheidung, ob wir ein uni- oder ein bivalentes Chromosom vor uns haben, denn ein univalentes von den grössten in der Serie ist nicht viel kleiner als ein bivalentes der kleinsten. Bei meiner eingehenden Untersuchung der Platten habe ich mich dennoch davon überzeugen können, dass mit steigender Chromosomenzahl, die Anzahl der kleinen Chromosomen auch in der Regel grösser wird.

Wie die Tabelle veranschaulicht, sind die verschiedenen Chromosomenzahlen nicht an bestimmten Zysten gebunden. So gruppieren sich die 14 untersuchten Platten der Zyste 16 auf alle Zahlen mit Ausnahme von 32 und in der Zyste 6 schwankt die Zahl auch zwischen 28 und 33. Es scheint also, als ob die Samenmutterzelle einer Zyste keine besonderen Eigenschaften auf ihre Tochterzellen übertragen würde, die für die verschiedenartige Konjugation verantwortlich gemacht werden könnten.

Der zweite untersuchte Testis enthält eine weit geringere Zahl von klaren Aequatorialplatten. Dennoch konnte auch hier einwandfrei festgestellt werden, dass die Chromosomenzahl nach der Konjugation zwischen 28 und 31 schwankt. Die Zahl 28 ist die häufigste; 30 und 31 Chromosomen wurden nur in je einer Zelle konstatiert, wogegen 29 keine seltene Anzahl ist.

Die Ovogenese. Es war nun selbstverständlich von aller grösstem Interesse zu erfahren, wie sich die Konjugation bei der Ovogenese gestaltet, ob sich hier in den Ovozyten eine parallele Serie zu den Chromosomengarnituren der Spermatozyten würde nachweisen lassen. Es galt also so zahlreiche Aequatorialplatten wie möglich von der ersten Reifungsteilung zu untersuchen. Solche sind in allen reifen Eiern der Ovarien sowie in den ganz frisch abgelegten zu finden. Die Metaphase der ersten Reifungsteilung dauert nämlich nach meinen an verschiedenen Schmetterlingsarten gesammelten Erfahrungen sehr lange, und die Anaphase tritt erst bei der Befruchtung ein. Da diese bekanntlich nicht bei der Begattung selbst, sondern erst bei dem Ablegen der Eier, stattfindet, so enthalten die eben abgelegten Eier auch noch die Reifungsspindel in der Metaphase. Leider bietet eine solche Untersuchung sehr grosse Schwierigkeiten und ist äusserst zeitraubend.

Da ich viel Zeit vergeblich auf die Untersuchung der Ovogenese bei den Lepidopteren verwendet habe, ehe ich die gewünschten Resultate erzielte, und da die Angaben über die Technik ausserdem in der Litteratur sehr spärlich sind, erlaube ich mir hier einige meiner Erfahrungen mitzuteilen. Die Hauptschwierigkeit bietet die harte

Eischale, denn erstens ist sie für die Fixierungsmittel schwer durchdringlich und zweitens macht sie bei dem Schneiden des eingebetetten Eies einen zu grossen Widerstand. Bei der Fixierung muss die Schale deshalb durchstochen werden, wobei darauf zu achten ist, dass der Stich nicht in der Nähe der Micropyle gemacht wird, wo der Kern liegt. Vor der Einbettung muss weiter die Schale entfernt werden, da, wie gesagt, die Eier sich sonst nicht gut schneiden lassen. Ausserdem ist das Entfernen der Schale ganz notwendig, weil bei Verwendung von sowohl Chloroform als Xylol als Intermedium innerhalb der Schale Gase entwickelt werden, die das Eindringen des Paraffins verhindern, was wiederum zur Folge hat, dass das Schneiden fast unmöglich wird.

Behufs Überwindung dieser Schwierigkeiten hat sich das Fixierungsgemisch von Carnoy als das am besten geeignete erwiesen, wobei ich die Proportionen 6 Tle Alkohol absolutus, 3 Tle Chloroform und 1,5 Tle Eisessig als die günstigsten ausprobiert habe. Das Gemisch dringt durch die Mikropyle, aber besonders durch die künstliche Öffnung, schnell ein und fixiert den Kern und ganz besonders die Chromosomen ausgezeichnet. Da gerade diese bei unseren Untersuchungen die Hauptrolle spielen, braucht es uns nicht zu kümmern, dass das Deutoplasma weniger schön fixiert ist. Ausserdem bietet die Fixierung noch einen Vorteil, der zwar im allgemeinen als ein Nachteil angesehen wird, aber in unserem Fall von grossem Nutzen ist. Der Inhalt des Eies d. h. das Deutoplasma zieht sich nämlich bedeutend zusammen und nimmt eine recht feste, ich möchte fast sagen etwas zähe Konsistenz an. Hierdurch wird das Abpräparieren der harten Eischale in hohem Grade erleichtert, und man erhält auf solche Weise das Ei nackt und unbeschädigt und kann zur Einbettung schreiten.

Recht gut fixiert auch das Sublimat-Eisessig-Alkohol-Gemisch nach Lenhossek. Das Ei wird aber durch dasselbe äusserst brüchig, und da es sich dazu garnicht kontrahiert, bietet die Entfernung der Schale grosse Schwierigkeiten. Bei der geringsten Berührung zerfällt das Ei, und man erhält, trotzdem man sich die grösste Mühe bei der Operation gibt, in der Regel nur eine zerbröckelte Masse, mit welcher nichts anzufangen ist. In jüngeren Ovarialeiern, bei denen die Schale noch so weich ist, dass sie sich gut schneiden lässt, erwies sich die Fixierung als eine sehr gute. Für ältere Ovarialeier sowie für alle abgelegten Eier möchte ich sie aber durchaus nicht empfehlen.

Dieselben Übelstände wie das Gemisch von Lenhossek zeigen auch diejenigen von Flemming und Hermann, und hierzu kommt noch der grosse Nachteil, dass das Deutoplasma durch die Osmiumsäure stark geschwärzt wird, und diese Schwärzung sich mit den gewöhnlichen Mitteln nicht entfernen lässt. Bei der Färbung mit Heidenhains Eisenhämatoxylin bietet demzufolge

die Differenzierung der Präparate grosse Schwierigkeiten, und es kommt sogar vor, dass der Kern überhaupt nicht gefunden werden kann. Ich vermeide deshalb alle Fixierungsmittel, die Osmiumsäure enthalten.

Es ist nach meiner Erfahrung am vorteilhaftesten die Eier in das Carnoy'sche Gemisch zu bringen und das Durchstechen der Schale unter der Flüssigkeit auszuführen. Dies geschieht am besten mit einer feinen Nähnadel unter dem binokulären Präpariermikroskop. Nachdem diese Manipulation vollendet ist, werden alle Eier in ein frisches Gemisch überführt, wo sie 24 Stunden verbleiben um sodann in 96 % Alkohol ausgewaschen und während einer Woche oder längerer Zeit gehärtet zu werden. Ein etwas längeres Liegen in Alkohol ist günstig, weil die Kontraktion des Eies ihr Maximum erreicht, und das Abtragen der Schale hierdurch erleichtert wird. Es geschieht mit Hilfe von feinen Messern und Nadeln. Bei der Einbettung ist es selbstverständlich wünschenswert die Eier zu orientieren, was jedoch bei sehr vielen geschälten Eiern nicht möglich ist, weil sie eine kugelige Form haben und also aufs Geratewohl geschnitten werden müssen. Bei den *Smerinthus*-Eiern liegt die Mikropyle am Ende der Längsachse, da aber beide Enden ganz gleich sind, müssen beide geschnitten werden, wogegen die Mittelpartie des Eies natürlich wertlos ist. Der Kern liegt nämlich immer in der nächsten Nähe der Mikropyle, so dass nur wenige Schnitte nötig sind, damit er getroffen wird. Leider scheint aber die Richtung der Reifungsspindel nicht so bestimmt fixiert zu sein, obgleich ihre Achse meistens mit derjenigen des Eies, die durch die Micropyle geht, parallel verläuft. Man kann deshalb nur in einer verhältnismässig kleinen Anzahl der geschnittenen Eier darauf rechnen die Aequatorialplatte in einem Schnitt zu erhalten. Aus diesem Grunde ist es auch ratsam die Schnittdicke nicht allzu dünn zu wählen. Schon bei einer Dicke von 5 Mikron können die Chromosomen auf drei Schnitte verteilt werden, weshalb 7,5 oder 10 Mikron dicke Schnitte zu empfehlen sind.

Die besten Färbungsresultate enthält man mit Heidenhains Eisenhämatoxylin, wenn sowohl Beize als Farbe 24 Stunden einwirken dürfen.




Fig. 4. *Sm. austauti* × *populi*. Die erste Reifungsteilung der Ovogenese. Äquatorialplatten mit 28 Chromosomen.

Zu meiner Verfügung stand leider nur das Ovarium eines Imago-Weibchens. Die eine Hälfte wurde in Carnoys Gemisch die andere in Lenhosseks fixiert. Diese ging bei der späteren Behandlung zufolge der schon er-

wähnten Schwierigkeiten fast vollständig verloren; jene ergab dagegen 15 Präparate, in denen die Chromosomenverhältnisse während der Pro- und Metaphase der ersten Reifungsteilung gut studiert werden konnten. In diesem Stadium werden sehr schöne und deutliche Tetraden gebildet, die so weit von einander entfernt sind, dass sie sehr leicht gezählt werden können. Leider wollte das Unglück, dass nur 4 Spindel so getroffen sind, dass die Aequatorialplatte in einem Schnitt liegt und die Zahl der Chromosomen sicher festgestellt werden konnte. — Alle diese 4 Platten enthalten 28 Chromosomen. In Fig. 4 sind zwei derselben abgebildet. Ausserdem zeigt ein Präparat die Aequatorialplatte auf zwei Schnitte verteilt. Leider sind viele der Chromosomen durchschnitten worden, wie die Fig. 5 zeigt. Auf dem einen Schnitt finden wir 27 Chromosomen auf dem anderen 11. Von diesen letzteren sind viele sicher nur Fragmente (1, 2, 3, 7, 8, 10, 12), aber es scheint mir durchaus nicht unwahrscheinlich, dass zwei von ihnen ganze Chromosomen repräsentieren; sie sind mit 28 und 29 bezeichnet. (Die Chromosomen 5 und 6 passen auch nicht gut zu einander). Wenn diese Annahme richtig ist, so hätte das Ei also 29 Chromosomen besessen. Eine vollständig einwandfreie Entscheidung, ob mehr als 28 Chromosomen vorliegen, ist leider nicht möglich.



Fig. 5. *Sm. austauti* × *populi*. Die erste Reifungsteilung der Ovogenese. Auf zwei Schnite verteilte Äquatorialplatte, vermutlich mit 29 Chromosomen. Die wahrscheinlich zerschnittenen Chromosomen sind mit denselben Ziffern bezeichnet.

Unter den Präparaten finden sich weiter noch zwei, in denen der Kernspindel schief getroffen ist, wo aber trotzdem die Zahl der grossen Tetraden mit ziemlicher Sicherheit konstatiert wurde. Auch hier beträgt sie 28. In zwei anderen Präparaten übersteigt die Zahl der Chromosomen jedoch 28, und das Resultat des Zählens war immer 29. Leider handelt es sich hier auch um Kernspindeln, die auf zwei Schnitte verteilt sind.

Es ist mir also nicht gelungen in der Ovogenese dieses Mischlings analoge Fluktuationen in der Chromosomenzahl

nachzuweisen wie in der Spermatogenese. Diejenigen Fälle, in denen 29 Chromosomen gezählt wurden, sind leider nicht ganz einwandfrei. Bei der geringen Zahl von vier Platten ist es übrigens nicht überraschend, dass sie alle 28 Chromosomen besitzen, denn bei der Spermatogenese waren in dem einen Testis 29 und 28 die gewöhnlichsten Zahlen (vgl. die Tabelle S. 12) und in dem anderen war 28 entschieden die häufigste Anzahl. Ich zweifle also nicht daran, dass ein grösseres Material tatsächlich auch Platten mit 29 und mehr Chromosomen aufgewiesen hätte. Zu dieser Vermutung fühle ich mich um so mehr berechtigt, weil ich bei anderen Mischlingen, sogar aus derselben Gattung, analoge Verhältnisse bei der Spermatogenese und der Ovogenese nachweisen konnte.

Die Individualitätshypothese.

In der Einleitung wurde schon hervorgehoben, dass die veschiedene haploide Chromosomenzahl der Zellen eines Mischlingstestis auf eine verschiedenartige Konjugation der rasse- oder artfremden Chromosomen zurückzuführen sei, und dass diese Tatsache nicht ohne Einfluss auf die Individualitätshypothese wäre. Ich habe schon in meinen früheren Arbeiten die Aufmerksamkeit auf diese Frage gerichtet, der jetzt untersuchte Mischling hat aber erst die Verhältnisse geklärt.

Schon in meiner Abhandlung über die *Pygæra*-Bastarde (1913, S. 59) hegte ich den Verdacht, dass die Konjugation der Chromosomen bei Mischlingen nicht immer in allen Gametozyten gleich ausfalle. Die grosse Anzahl der Chromosomen und ihre gedrängte Lage liessen aber hier keine sichere Deutung der Verhältnisse zu. Bei den *Smerinthus* Bastarden (Federley, 1914) konnte dagegen die Anzahl der Chromosomen mit grösserer Exaktheit festgestellt werden, und die grosse Verschiedenheit der Chromosomenzahl, die bei *Sm. ocellata* ♀ × *Sm. ocellata* var. *planus* ♂ zwischen 36—49 schwankt, ist sicherlich keine Täuschung, entstanden durch die Unmöglichkeit die einzelnen Chromosomen zu zählen, denn die Aequatorialplatten sind in einigen Zellen

so klar und eindeutig, dass diese Fehlerquelle gänzlich ausgeschlossen ist. Dagegen war hier eine andere Erklärung möglich, nämlich diejenige, dass schon während des Konjugationsstadiums Degenerationserscheinungen eingetreten wären, die das Bild verändert hätten. Bei dem letzterwähnten Mischling kommen nämlich bei der Spermatogenese zahlreiche Anomalien vor, unter denen eine der gewöhnlichsten das Zusammenfliessen der Chromosomen ist. Hierdurch entsteht in den am meisten degenerierten Zellen ein Bild der eigentlichen Karyokinese, das ganz und gar eine Amitose vortäuscht. Man könnte sich nun sehr gut vorstellen, dass nur einzelne nebeneinander liegende Chromosomen zusammenflössen und dadurch den Eindruck von konjugierten bivalenten Chromosomen machten. Für diese Auffassung sprachen sogar sehr viele Umstände u. a. die sehr verschiedenartigen Bilder der Karyokinese, die alle Stufen zwischen der normalen Mitose und einer Pseudoamitose aufwiesen. An einem anderen Bastard habe ich nun von kurzem tatsächlich konstatieren können, dass einzelne Chromosomen untereinander verschmelzen können, worüber ich hoffe später berichten zu können. Bei dem Mischling *austauti* × *populi* ist diese Erklärungsmöglichkeit jedoch vollständig ausgeschlossen, indem hier überhaupt keine anomalen karyokinetischen Bilder beobachtet wurden, und sogar die Spermiogenese, soweit man beurteilen kann, einen normalen Verlauf hat.

Es steht also fest, dass bei der Spermatogenese des Mischlings *austauti* × *populi*, die Anzahl der konjugierenden Chromosomen zwischen 28 und 23 schwankt. Aus dieser Tatsache ist man aber berechtigt zu schliessen, dass die Affinität zwischen den *austauti*- und *populi*-Chromosomen innerhalb gewisser Grenzen variieren kann, und dies setzt wiederum qualitative Veränderungen voraus. Da der Mischling das Produkt der Vereinigung eines *populi*-Samenfadens und eines *austauti*-Eies ist, und da wir weiter wissen, dass dieser Samenfaden als Spermatozyte sicher 28 Chromosomen besass und dass dies mit aller grösster Wahrscheinlichkeit auch mit dem *austauti*-Ei im Ovozytenstadium der Fall

war, so müssen wir voraussetzen, dass alle Spermatogonien des Mischlings 28 *populi*- + 28 *austauti*-Chromosomen enthalten. Betrachten wir weiter die Chromosomen als autonome Gebilde in der Zelle und nehmen an, dass sie bei der Karyokinese in der Keimbahn immer in zwei vollständig gleichwertige Tochterchromosomen gespalten werden, d. h. stellen wir uns auf dem Standpunkte, dass jede Teilung eine erbgleiche ist, so müssten alle Spermatogonien in einem Testis eine vollständig identische Chromosomengarnitur besitzen. Wäre dies nun der Fall, so würde man aber auch erwarten, dass die Affinität zwischen den *populi* und *austauti*-Chromosomen in sämtlichen Zellen die gleiche wäre, und demzufolge die Konjugation immer gleich ausfiele. Dies trifft aber nicht ein, sondern die Verhältnisse gestalten sich ganz ungleich in den verschiedenen Zellen. Sogar die Zellen einer Zyste zeigen in dieser Beziehung grosse Verschiedenheiten, wie die Tabelle am besten beweist. Wir müssen also hieraus den Schluss ziehen, dass die Chromosomen sich während der zahlreich aufeinander folgenden Teilungen allmählich verändert haben und dass diese Veränderungen recht verschiedenartig ausfallen können. Die Chromosomen haben zwar ihre Autonomie beibehalten, sie haben aber ihre Eigenschaften verändert. Könnten wir die Anzahl der Chromosomen in den Spermatogonien feststellen, so wäre sie gewiss unverändert; wir würden also dieselbe Zahl von Individuen finden, aber diese Individuen wären nicht identisch mit denjenigen des Furchungskerns. Fasst man nun den Begriff Individualität der Chromosomen so auf, dass sie sich nur auf die Individuenzahl bezieht, so besteht die Individualitätshypothese die Probe; soll die Hypothese aber auch besagen, dass alle homologe Chromosomen in allen Zellen der Keimbahn vollständig gleichwertig sind, so wird sie durch die eben besprochenen Konjugationsverhältnisse bei dem Mischling *austauti* × *populi* erschüttert. Wäre es möglich exakt nachzuweisen, dass die einzelnen Chromosomen sich in der Keimbahn verändern, — wofür wir in dem oben gesagten zwar nur ein nicht unwichtiges Indicium besitzen — so wäre dies ausserdem von Einfluss auf die Chromosomenhypothese der

Vererbung. Diese werden wir aber erst in dem nächsten Abschnitt behandeln.

Obgleich also die Chromosomenindividualität im engeren Sinne unverändert bleibt, so wird nichts desto weniger die Chromosomenzahl in den Gameten verschieden ausfallen können. Dies ist die direkte Folge der verminderten Affinität zwischen den rassefremden Chromosomen, die ihren sichtbaren Ausdruck in der weggefallenen Konjugation der betreffenden Chromosomen erhält. Wie ich nämlich schon in meiner Abhandlung über die Spermatogenese der *Pygæra*-Bastarde zeigen konnte, teilen sich in der ersten Reifungsteilung nicht nur die konjugierten, bivalenten sondern auch die unkonjugierten, univalenten Chromosomen, nur mit dem Unterschiede, dass jene eine heterotypische diese dagegen eine homotypische Teilung durchmachen. In der zweiten Reifungsteilung werden sodann sämtliche Chromosomen homotypisch geteilt, und auf solche Weise kommen schliesslich ganz und gar neue Chromosomenkombinationen zu stande. Dies trifft nun auch bei dem jetzt vorliegenden Mischling *austauti* × *populi* zu, wie die Aequatorialplatten der zweiten Reifungsteilung mit überzähligen Chromosomen beweisen. Da nach den Untersuchungen von Standfuss (1909) dieser Bastard eine wenn auch nicht sehr individuenreiche F_2-Generation erzeugt, so zweifle ich nicht daran, dass diese F_2-Individuen eine verschiedene Chromosomenzahl und Chromosomengarnitur besitzen. Unter der Voraussetzung, dass diese F_2-Individuen in beiden Geschlechtern entwicklungsfähige Keimzellen produzierten, könnten sie Ausgangsformen neuer Rassen darstellen, die sich sowohl in bezug auf Chromosomenzahl als erbliche Eigenschaften von den Eltern unterscheiden. Von unserem Mischling ist es mir leider nicht gelungen F_2-Individum zu erhalten, aber von einem anderen *Smerinthus*-Mischling habe ich ein solches untersucht. Die Spermatogenese desselben, über welche ich hoffe in der nächsten Zeit einen vorläufigen Bericht erstatten zu können, bestätigt auch vollständig die von mir in meiner *Pygæra*-Abhandlung auf theoretischen Gründen ausgesproche-

nen Vermutungen über den Verlauf der Spermatogenese eines solchen F_2-Individuums.

Bei unserem Mischling entstehen also in bezug auf die Chromosomenzahl wenigstens 6 verschiedene Kategorien von Samenfäden mit 28—33 Chromosomen. Da es nun weiter wahrscheinlich ist, dass die Eier in bezug auf die Chromosomenzahl eine mit den Samenfäden parallele Serie bilden, so ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass die F_2-Generation, wie gesagt, verschiedene Typen aufzuweisen hat. Und da nun die Experimente von Standfuss weiter beweisen, dass die Gameten der F_1-Individuen in einer verhältnismässig grossen prozentualen Zahl ihre Entwicklungsfähigkeit beibehalten haben, so sind wir berechtigt anzunehmen dass neue Rassen mit neuen Chromosomenkombinationen tatsächlich in der F_2-Generation entstehen. Es wäre selbstverständlich eine Aufgabe von aller grösstem Interesse diese Annahme zu bestätigen und eine Anzahl F_2-Individuen in bezug auf ihre Chromosomenverhältnisse zu untersuchen und die Untersuchung auch auf die F_3-Individuen zu erweitern. Leider sind meine Aussichten ein solches Unternehmen unter den jetzigen politischen Verhältnissen realisieren zu können mehr als zweifelhaft, weshalb ich die Untersuchung anderen überlassen muss.

Die Reinheit der Gameten.

Die Theorie von der Reinheit der Gameten bildet das Fundament der modernen Genetik. Mit ihr steht und fällt die mendelistische Vererbungsanalyse. Würde es sich erweisen, dass die Gameten unrein sind, oder dass die Gene sich während ihrer Entwicklung verändern, und also wie das Soma variieren können, so wäre selbstverständlich die Möglichkeit die verschiedenen Genkombinationen mit matematischer Genauigkeit vorauszusagen gänzlich ausgeschlossen.

Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt nachzuweisen, dass die Erbfaktoren, Gene, Units ebenso wie alle lebendigen Individuen variieren, dass sie also nicht mit konstanten matematischen Grössen oder unveränderlichen chemischen

Körpern vergleichbar sind und dass demzufolge der von Johannsen so scharf präzisierte Unterschied zwischen Phaenotypus und Genotypus auch nicht aufrecht zu erhalten ist. Neuerdings hat besonders Castle (1912, 1914) und mit ihm Phillips (1914) die Theorie von der Reinheit der Gameten und der Unveränderlichkeit der Gene angegriffen und sogar durch zielbewusste Experimente zu beweisen versucht, dass die Gene eine fluktuierende Variabilität besitzen, die dem Züchter eine erfolgreiche Selektion unter ihnen ermöglicht. Ganz im Gegensatz zu Johannsen behauptet also Castle, dass eine Selektion in reinen Linien möglich ist. Bis jetzt hat Castle aber nur mit Ratten gearbeitet und keine Versuche mit reinen Linien angestellt.

Die Mendelianer (Muller, Baur, Hagedoorn) haben sich beeilt die Experimente Castle's zu Gunsten der mendelistischen Theorien zu deuten, und man muss zugeben, dass ihre Interpretationen durchaus gut motiviert sind und nicht den Eindruck von Advozieren oder Festhalten an alten Doktrinen machen. Auf experimenteller Basis ist es also bis jetzt nicht gelungen die Theorie von der Reinheit der Gameten zu entkräften.

Aber auch auf zytologischem Gebiete haben mehrere Forscher die Möglichkeit der Bildung unreiner Gameten nicht ausschliessen wollen. Ehe ich aber zur Behandlung der rein zytologischen Fragen übergehe, möchte ich einige Worte über den viel umstrittenen Parallelismus zwischen den auf dem Wege des Experiments festgelegten Tatsachen und den in den Keimzellen direkt beobachteten morphologischen Vorgängen bei der Vererbung äussern.

In der modernen Genetik wird allgemein mit der Existenz von stofflichen Gebilden der Vererbung gerechnet, und die allermeisten Forscher sind der Ansicht, dass diese »Vererbungsträger» in erster Linie in dem Zellkern zu suchen sind. Johannsen nimmt zwar eine Sonderstellung ein, indem er mehr zurückhaltend ist und entschieden davor warnt die Gene als »morphologische Strukturen» aufzufassen. Aber auch er muss ihnen eine Konstitution zusprechen, die er sich am liebsten als eine chemische vorstellt, meint aber dass

alle voreilige Hypothesen über die Natur der Gene eher schaden als nutzen. Von den weniger zurückhaltenden Genetikern werden wiederum die Chromosomen ganz allgemein als die Träger der erblichen Anlagen betrachtet, und in den neuesten Lehrbüchern (Baur (1914), Goldschmidt (1913), Haecker (1912), Lang (1914), Plate (1913) wird die Chromosomenhypothese der Vererbung als eine unsere jetzigen Vorstellungen entsprechende morphologische Erklärung der auf experimentellem Wege festgestellten Vorgänge dargestellt. Sogar Johannsen, der auch hier seine skeptische Position behauptet, muss zugeben, »dass die Chromosomen sehr wesentliche Bedeutung für Vererbungserscheinungen haben» und »dass sie in irgendeiner Weise Depots wesentlicher Substanzen sind.» Während aber die übrigen genannten Forscher zwischen der Spaltung der Gene und der Trennung der konjugierten väterlichen und mütterlichen Chromosomen bei der Reduktionsteilung einen weitgehenden Parallelismus erblicken, den sie sich zwar etwas verschieden vorstellen, stellt sich Johannsen ablehnend. Er beruft sich auf die bekannte Tatsache, dass es Arten gibt, die eine weit grössere Anzahl spaltende Eigenschaften als Chromosomen in den Keimzellen besitzen. Diesen Einwand begegnet Baur damit, dass in keinem Fall zahlreichere *selbständig mendelnde* Faktoren bekannt wären, als die betreffende Art Chromosomen in reduzierter Zahl besitzt. Wenn mehrere Anlagen tatsächlich vorhanden sind, so scheint Faktorenkoppelung vorzukommen. Dies ist wenigstens durch die eingehenden Untersuchungen an *Antirrhinum majus* von Baur bei dieser Art festgestellt. Es liegt also die Annahme sehr nahe, dass die Faktorenkoppelung gerade dadurch hervorgerufen wird, dass alle die gekoppelten Faktoren an einem Chromosom gebunden sind und demzufolge bei der Spaltung alle in eine Gamete wandern. Hiergegen macht nun Johannsen geltend, dass die Koppelungen nach den neuesten Untersuchungen nicht immer absolut sind, und er will deshalb den Gedanken einer Lokalisation der Faktoren in gewissen Chromosomen aufgeben. Hierzu möchte ich bemerken, dass die Frage von den Koppelungen noch

in höchstem Grade unklar ist, und dass man sich sehr gut, die Lokalisierung der gekoppelten Faktoren in einem Chromosom als Regel vorstellen kann, dass aber auch als Seltenheit Ausnahmen vorkommen, in denen die betreffenden Faktoren auf verschiedene Chromosomen verteilt werden. Dies würde die in gewissen Fällen konstatierte Auflösung der Koppelung erklären. Für eine solche Auffassung ist unter anderen auch neuerdings Shull eingetreten.

Dass die Chromosomen bei der Vererbung eine äusserst wichtige Rolle spielen, darüber sind also alle Genetiker einig, nur die Frage, wie sie diese Rolle ausführen, wird teils offen gelassen (Johannsen), teils verschieden beantwortet. Es scheint mir deshalb bei zytologischen Vererbungsforschungen logisch motiviert den Chromosomen in erster Linie ein eingehendes Studium zu widmen um auf solche Weise grössere Klarheit ihrer Bedeutung für die Vererbungsvorgänge zu gewinnen. Da aber die zahlreichen teilweise mustergültigen Untersuchungen der Gametogenese an in systematischer Hinsicht reinen Arten nicht zum Ziel geführt haben, beschloss ich einen anderen Weg einzuschlagen und in erster Linie Bastarde zu untersuchen, deren Ursprung mir sicher bekannt war. Denn ebenso wie in der Morphologie, die Monstrositäten oft zur Klärung der normalen Verhältnisse beitragen, könnten die in einer Zelle zusammengeführten artfremden Chromosomen ein klareres Licht über die normalen Prozesse bei der Reifung der Keimzellen werfen. Ein solches Programm wird neuerdings auch von Johannsen gutgeheissen, der seinen früheren gegen die zytologische Erblichkeitsforschung ablehnenden Standpunkt aufgegeben hat und jetzt sogar meint, dass der Zytologie gerade in den Fällen, in welchem Abnormitäten bei der Gametogenese vorkommen, die führende Rolle in der Genetik zukommt, wogegen er der experimentellen Erblichkeitsforschung wie bisher die Führung bei der Untersuchung von normalen Spaltungserscheinungen vorbehält. Hierin wird wohl ein jeder ihm zustimmen, und ich tue es um so überzeugter, da ich schon (1914) die auffallende Tatsache betont habe, dass Mendelspaltung und ungestörte Fruchtbarkeit in der Regel

Hand in Hand gehen, (ich sehe hier von den von Correns untersuchten Fällen, in denen die Sterilität vermutlich an gewissen Genen gebunden ist, ab) während andererseits diejenigen Versuche, in denen keine Spaltung nachzuweisen war, eine stark, herabgesetzte Fortpflanzungsfähigkeit der Versuchstiere zeigen, und demzufolge eine einwandfreie Analyse meistens nicht erlauben. Gerade in diesen Fällen werden wohl die zytologischen Untersuchungen in erster Linie Licht bringen. Andererseits kommt es mir aber nicht unwahrscheinlich vor, dass eine zytologische Untersuchung der Keimzellenbildung uns vielleicht auch in den sogenannten Mendelfällen eher die wahren Ursachen einer Abweichung von dem regelrechten, berechneten Verlauf der Spaltung entdecken könnte, als die rein hypothetisch erdachten matematischen Lösungen der Probleme. In solchen Fällen wäre es meiner Ansicht nach nicht übertrieben, dafür Belege zu fordern, dass die Gametogenese in den verschiedenen Kombinationen nicht gestört ist und die nötigen Bedingungen für eine normale Spaltung tatsächlich vorhanden sind. Wie vielversprechend solche zytologische Untersuchungen sind, beweist die jetzt mit so grossem Eifer betriebene Erforschung der *Oenothera*-Mutationen, durch welche sehr verschiedenartige Veränderungen in dem Chromosomen-Bestand derselben nachgewiesen wurden. Dass diese *Oenothera*-Keimzellenforschungen nicht ohne Einfluss auf die Auffassung der so rätselhaften *Oenothera*-Spaltungen sind, brauche ich wohl kaum hervorzuheben.

Nach dieser etwas weiten Abschweifung, die indessen das berechtigte der folgenden Konklusionen darlegen soll, kehren wir zu unserem eigentlichen Thema zurück, der Auffassung, die sich die Zytologen auf Grund ihrer Untersuchung an den Konjugations- und Reduktionserscheinungen bei der Keimzellenreifung von der Reinheit der Gameten gebildet haben. Bekanntlich ist diese keine übereinstimmende, sondern die Ansichten brechen sich sogar sehr scharf gegen einander. Die Annahme, dass die Konjugation durch eine Vereinigung der Chromosomen mit ihren Enden (Metasyndese) zustande kommt, ist selbstverständlich

für die Theorie von der Gametenreinheit die günstigste. Allgemeiner als diese ist jedoch die Auffassung von einer parallelen Vereinigung der langen fadenförmigen Chromosomen bei der Synapsis (P a r a s y n d e s e). Während dieser ist natürlich ein Stoffaustausch zwischen den dicht aneinander liegenden Chromosomen a priori weit wahrscheinlicher. Die bekannte »Chiasmatypie» von J a n s s e n s setzt ja gerade voraus, dass die spiralig gewundenen oder gekreuzten Konjuganten nicht nur Stoffteilchen vertauschen, sondern dass bei ihrer Trennung sogar längere oder kürzere Stücke ausgewechselt werden. Die Folge hiervon ist, dass die bei der Reduktion wieder getrennten Chromosomen nicht identisch sind mit denjenigen, die bei der Synapsis die Konjugation eingingen. M o r g a n (1911, 1913, 1914) hat die Hypothese J a n s s e n s' weiter entwickelt und auch versucht die Kreuzübervererbung mit Hilfe derselben zu erklären. Dass diese Hypothesen nicht mit einer Reinheit der Gameten rechnen liegt auf der Hand, und ebensowenig können sie mit der Theorie von der Individualität der Chromosomen in Einklang gebracht werden. Mit Recht hebt aber J o h a n n s e n hervor, dass die Vorgänge bei der Synapsis noch gänzlich dunkel sind, und es deshalb verfrüht ist dieselben bei einer Erklärung der Vererbung auszunutzen. Hierzu könnte noch hinzugefügt werden, dass die Synapsis sogar von vielen Zytologen als ein Artefakt angesehen wird, — ob mit Recht möchte ich jedoch bezweifeln. So geistreich die Experimente und die Auseinanderlegungen M o r g a n s und seiner Schüler auch sind, so müssen wir denselben gegenüber dennoch eine gewisse Skepsis bewahren. Sie gehen zwar von der durch mehrere Zytologen an verschiedenen Objekten gemachten Beobachtung aus, dass die Chromosomen einander in der Synapsis überkreuzen, und spiralig umschlingen, eine Tatsache, die nicht bezweifelt werden kann. Sie setzen aber weiter noch voraus, dass diese zusammengedrehten Chromosomen sich bei der später stattfinden Trennung nicht wieder von einander abrollen, sondern der Länge nach so durchrissen werden, dass kleinere oder grössere Stücke vertauscht werden,

eine Voraussetzung, die rein hypothetisch ist und nicht durch direkte Beobachtung einwandfrei bestätigt worden ist.

Es ist nun nicht meine Absicht auf diese äusserst schwierigen und nicht direkt wahrnehmbaren Vorgänge einzugehen, für deren Studium die von mir untersuchten Lepidopterengattungen ein sehr wenig günstiges Untersuchungsobjekt darbieten. Ich habe vielmehr meine Aufmerksamkeit auf andere leichter zu beobachtende Stadien in der Gametogenese gerichtet gehabt, vor allem auf die Chromosomenzahl, über welche exakte, unzweideutige Angaben gemacht werden können. Ich setze weiter nur voraus, dass die Gene an den Chromosomen gebunden sind, und dass die Anlagen der allelomorphen Eigenschaften in homologen Chromosomen lokalisiert sind.

Unter diesen Prämissen ist die Konjugation der homologen väterlichen und mütterlichen Chromosomen eine notwendige Vorbedingung für eine normal stattfindende Spaltung der Gene und die hierdurch verursachte Bildung von lauter reinen Gameten. Diese Bedingungen sind, wie gesagt, vermutlich in allen typischen Fällen einer Mendelschen Vererbung vorhanden. Wie ich schon bei meinen *Pygæra*-Studien erkannte, braucht dies nicht bei Artkreuzungen der Fall zu sein, indem bei Artbastarden die Konjugation der artfremden, zu einander keine Affinität zeigenden Chromosomen ganz und gar ausfällt. In dem extremsten Fall, in dem überhaupt keine Chromosomen konjugieren, bildet also der Bastard lauter identische Gameten die eine vollständige Chromosomengarnitur sowohl von der Vater- als der Mutterart besitzen. Unter solchen Umständen entstände also, falls die Gameten entwicklungsfähig sind, eine konstante intermediäre Bastardrasse, was allerdings nur äusserst selten der Fall zu sein scheint. In den meisten Bastarden ist, wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, die Affinität zwischen einem geringeren oder grösseren Teil der Chromosomen bewahrt, und ihre Gameten erhalten demzufolge mit denjenigen Chromosomen, die konjugiert hatten, reine Anlagen, während die übrigen Chromosomen, wie im vorigen Fall alle

ihre Gene ohne vorhergehende Spaltung in eine Gamete mitbringen.

Bei unserem Bastard *austauti* × *populi* werden wohl sehr viele ja die Mehrzahl der Gameten lauter reine Anlagen enthalten, denn die meisten Ovozyten und Spermatozyten haben 28 Chromosomen, und aus dieser Zahl können wir auf eine normale Konjugation mit nachfolgender, regelrechter Reduktion schliessen. In denjenigen Gameten, die dagegen mehr als 28 Chromosomen besitzen, sind die in den unkonjugierten Chromosomen lokalisierten Anlagen nicht rein, sondern beide gleichzeitig vorhanden, und demzufolge dürfen wohl die Gameten als solche, obgleich sie auch eine grosse Anzahl reine Gene enthalten, kaum das Epitheton rein beanspruchen.

Nennen wir die *populi*-Chromosomen 1 *p*, 2 *p* — — — — 27 *p*, 28 *p* und die homologen *austauti* Chromosomen 1 *a*, 2 *a* — — — — 27 *a*, 28 *a*, so weisen die reinen Gameten eine vollständige Chromosomengarnitur von 28 reinen zum Teil *p*- zum Teil *a*-Chromosomen auf. Die Gameten mit 29 Chromosomen haben dagegen 27 reine *p*- oder *a*-Chromosomen aber ausserdem noch sowohl ein 28 *p*- als ein 28 *a*-Chromosom, und diejenigen Gameten, welche 33 Chromosomen besitzen, können also blos 23 reine Chromosomen aufweisen aber dazu noch die Chromosomen 24 *p*—28 *p* und 24 *a*—28 *a*. Schon die Chromosomenzahl beweist also die Existenz von 6 verschiedenen Gametensorten männlichen Geschlechts; und im weiblichen werden wohl auch einige verschiedene vorkommen, obgleich sie nicht so leicht nachzuweisen sind. Setzen wir aber weiter noch voraus, dass es nicht immer die mit den höchsten Ziffern bezeichneten Chromosomen sind, welche nicht konjugieren, sondern dass auch in bezug auf die Konjugation eine gewisse Variabilität möglich ist, so wird die Anzahl der verschiedenen Gameten eine sehr hohe. Unter solchen Verhältnissen könnte die F_2-Generation, sogar bei vollständiger Abwesenheit einer Mendelspaltung, dennoch einen grossen Reichtum an verschiedenen Formen aufweisen, und die Versuchung läge also nahe in demselben ein Kriterium für eine schwer zu analysierende

Anlagenspaltung zu erblicken. Dies wird nun auch allgemein getan. Überall wo in der F_2-Generation eine Multiformität festgestellt werden konnte, wurde diese auf eine Mendelspaltung zurückgeführt.

Die zytologischen Verhältnisse bei der Reifung der Gameten des Bastards *austauti* × *populi* scheinen nun zu beweisen, dass eine bunte F_2-Generation auch als eine Folge von verschiedenen Chromosomenkombinationen, ganz unabhängig von einer echten Spaltung der Anlagen in mendelschem Sinne, zustande kommen kann. Weiter können wir aber nach den obigen Prämissen annehmen, dass viele dieser Formen mit einander gepaart in ihrer Nachkommenschaft eine gewisse Konstanz ihrer Merkmale aufweisen, während andere in der F_3-Generation ein buntes Durcheinander zeigen. In diesem Falle finden wir also weiter noch eine gewisse äusserliche Übereinstimmung zwischen dem Resultat einer Mendelspaltung und einer neuen Chromosomenkombination als Folge der ausgebliebenen Konjugation einiger Chromosomen. In jenem Falle entstehen dagegen neue konstante Rassen — was ja übrigens auch in der F_3-Generation bei Mendelspaltung vorkommen muss — und die Vermutung liegt nahe, dass die so ausserordentlich verschiedene Chromosomenzahl bei den Lepidopteren vielleicht das Resultat einer Reihe von verschiedenen Kreuzungen zwischen nahe verwandten Formen wäre.

Es scheint also mit immer grösserer Deutlichkeit aus den Untersuchungen der Keimzellenentwicklung bei den Schmetterlingen hervorzugehen, dass der Mendelsche Vererbungstypus durchaus nicht der einzige existierende ist, und dass sogar bei Bastarden zwischen recht nahe verwandten Formen ein anderer Modus der Vererbung vorkommen kann.

Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit meiner Annahmen kann ich leider nicht bringen und hege leider, wie gesagt, auch keine Hoffnung denselben in der nächsten Zukunft liefern zu können, so lebhaft ich mich auch für eine Fortsetzung meiner Versuche interessieren würde. S t a n d f u s s hat aber, wie ich schon vorher erwähnte, die F_2-Generation unseres Bastards gezüchtet und auch Rück-

kreuzungen mit den Elternformen vorgenommen. Seine Versuche scheinen aber beim ersten Blick meine hier ausgesprochenenen Vermutungen zu widersprechen. Standfuss sagt nämlich, dass nur das Gesamtkolorit ein deutlich mendelndes Merkmal ist, während mit Rücksicht auf alle übrigen Merkmale stets wieder so konstante Zwischenformen resultieren, wie sie nur für echte Artbastarde charakteristisch sind. Standfuss beruft sich auf nicht weniger als 32 ziemlich individuenreiche Zuchten. Dieses in gewisser Hinsicht überraschende Resultat möchte ich so erklären, dass in erster Linie nur diejenigen, Gameten, in denen 28 oder vielleicht 29 Chromosomen vorhanden waren, mit einander lebensfähige Brut erzeugten, während die Gameten mit 30—33 Chromosomen selten entwicklungsfähig waren. Gerade diese letzteren gingen zu Grunde. Der Prozentsatz gestorbener Individuen war ja in allen Bruten kein geringer, und gerade unter diesen hätten wir also die abweichenden Individuen erwarten können.

Die Auffassung, dass die F_2-Generation eigentlich multiform ist aber durch das frühzeitige Absterben der extremsten Genenkombinationen schliesslich dennoch einen uniformen Charakter erhält, habe ich schon in meiner ersten Arbeit (1911) über die *Pygæra*-Kreuzungen ausgesprochen. Bei der Rückkreuzung *anachoreta* ♀ × (*anachoreta* ♀ × *curtula* ♂) ♂ sowie in den F_2-Zuchten der reziproken Kreuzungen zwischen *pigra* und *curtula* konnte ich nämlich feststellen, dass die charakteristische bei den reinen Arten äusserst konstante Zeichnung der Eihüllen, hier sehr stark variierte. Ich betrachtete damals, als die Chromosomenverhältnisse bei den Bastarden mir noch unbekannt waren, diese Vielförmigkeit als ein Kriterium einer Mendelspaltung, wie dies ja jetzt noch allgemein üblich ist. Jetzt möchte ich aber die Ursache dieser Vielförmigkeit eher in verschiedenartige Chromosomenkombinationen suchen. Seitdem habe ich noch während der Sommer 1911 und 1913 die *Pygæra*-Kreuzungen studiert und dabei konstatieren können, dass die allermeisten Eigenschaften nicht spalten. Nur in einem Fall (vgl. Federley 1913 S. 6) wurde 1911 eine wahr-

scheinliche Mendelspaltung gefunden, aber in den Bruten im Sommer 1913 war dasselbe Merkmal in hohem Grade konstant. Die $F_1 \times P$-Imagines sind einander äusserst ähnlich, aber in grösseren Bruten kommen vereinzelte ganz und gar abweichende Individuen vor, die jedoch durchaus nicht als Spaltungsprodukte betrachtet werden können. Sie zeigen nämlich ganz neue Merkmale die in der ganzen Gattung sonst nicht vorhanden zu sein brauchen. Zwar könnten diese Aberrationen als durch Spaltung und Neukombinaton der Gene entstandene Bastardierungsatavisten aufgefasst werden, aber ihre zahlreichen neuen Eigenschaften scheinen mir dennoch eher für ihre Entstehung durch Neukombinationen von ganzen Chromosomen zu sprechen. Für eine solche Deutung findet man, wie gesagt, in den Chromosomenverhältnissen in der F_1 und F_2-Generation eine nicht unwichtige Stütze.

Aber auch die Zuchten von Standfuss scheinen zu beweisen, dass solche abweichende Individuen ausnahmsweise auch bei der Kreuzung *austauti* × *populi* vorkamen, denn Standfuss (1909) erwähnt z. B. in einer Fussnote auf S. 72 solche eigenartige Falter. Weiter hat Standfuss (1914) konstatiert, dass sowohl in den Zuchten zwischen den Bastardindividuen *austauti* × *populi* als auch bei den Rückkreuzungen des Bastards mit den Eltern sehr oft gynandromorphe Individuen entstehen, und dies muss ich auch als ein Zeichen anomalen Verhaltens der Chromosomen auffassen. Meine Auffassung in diesem Punkte werde ich an anderem Orte eingehender entwickeln.

Es scheint mir also, als ob auch bei der Kreuzung *austauti* × *populi* in der F_2-Generation sehr verschiedenartige Individuen entständen und dass die Einförmigkeit der F_2-Generation im Imagostadium nur das Resultat einer Ausmerzung der extremsten Typen wäre, die viel weniger widerstandskräftig sind als die normalen.

Zusammenfassung.

Bei *Smer. populi* beträgt die haploide Chromosomenzahl der Spermatozyten 28.

Dies ist vermutlich auch der Fall mit den Ovozyten von der var. *austauti*.

Bei dem Mischling *austauti* ♀ × *populi* ♂ variiert die Anzahl der Chromosomen in den Spermatozyten zwischen 28 und 33 (Vgl. die Tabelle auf S. 12), während sie in den Ovozyten 28 zu sein scheint. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass sie auch hier wenigstens auf 29 gesteigert sein kann.

Die variierende Chromosomenzahl ist von der Anzahl der konjugierenden Chromosomen abhängig. Wenn alle Chromosomen konjugieren, ist die haploide Zahl 28, mit jedem nicht konjugierenden Paar steigt die Anzahl mit 1.

Die verschiedene Anzahl konjugierender Chromosomen ist ein Ausdruck für die verschiedenartige Affinität zwischen den homologen *austauti*- und *populi*-Chromosomen, und diese setzt wiederum Veränderungen in den Qualitäten der Chromosomen während ihrer Entwicklung und Teilungen voraus.

Eine Veränderung der Chromosomeneigenschaften widerspricht der Theorie von der Individualität der Chromosomen. Diese fordert nämlich ein identisches Chromosomenmaterial in allen Gametozyten erster Ordnung.

Der Ausfall der Konjugation hat weiter zu Folge, dass die homologen nicht konjugierten Chromosomen sich in beiden Reifungsteilungen äquationell teilen, was wiederum verursacht, dass die sonst durch die Reduktion getrennten Anlagepaarlinge, hier beide in eine Gamete wandern. Solche Gameten können also nicht als rein betrachtet werden.

Trotzdem zwischen vielen homologen Chromosomen keine Spaltung vorkommt, kann die F_2-Generation dennoch ein buntes Bild darbieten. Infolge der verschiedenartigen Chromosomen-kombinationen bei der Befruchtung sind nämlich alle Bedingungen für eine multiforme F_2-Generation vorhanden. Die Multiformität in F_2 braucht also nicht immer ein Beweis für Mendelsche Spaltung zu sein, wie jetzt allgemein angenommen wird.

Dass die F_2-Zuchten dennoch in der Regel ziemlich gleichartig ausfallen, hängt vermutlich damit zusammen dass ein grosser Teil der neuen Chromosomenkombinationen nicht lebensfähig ist.

Wenn eine Ovozyte und eine Spermatozyte, die beide dieselben homologen Chromosomen in gleicher Zahl besitzen, in unserem Fall beispielsweise 29, sich zu einem neuen Organismus entwickeln, und dieser fertil ist, so ist die Möglichkeit der Entstehung einer neuen Rasse mit 29 Chromosomen vorhanden. Auf solche Weise kann man sich die Entstehung der zahlreichen verschiedenen Chromosomengarnituren bei den Lepidopteren durch Hybridisation vorstellen.

Die bei Art- und Rassenbastarde gewöhnliche Sterilität ist bei dem Mischling *austauti* × *populi* in einem relativ geringem Grade vorhanden, was die Vermutung zulässt, dass zwischen der Anzahl der konjugierenden Chromosomen und dem Grade der Sterilität ein umgekehrt proportionales Verhältnis besteht.

Zitierte Litteratur.

Baur, Erwin. 1914. Einführung in die experimentelle Vererbungslehre. 2. Auflage. Berlin.

Castle, W. E. 1912. The Inconstancy of Unit-Characters. Amer. Naturalist. Vol. 46, p. 352—362.

—»— 1914. Pure Lines and Selection. Journal of Heredity vol. V p. 93—97.

Castle, W. E. and Phillips, John C. 1914. Piebold Rats and Selection. An Experimental Test of the Effectivness of Selection and of the Theory of Gametic Purity in Mendelian Cross. Carnegie Instit. Public. N:o 195, 56 p. 3 Pl.

Correns, C. 1912. Selbststerilität und Individualstoffe. Festschrift der mediz.-naturwiss. Gesellsch. z. 84. Versamml. deutsch. Naturf. u. Ärzte 32 s.

Federley, Harry. 1911. Vererbungsstudien an der Lepidopteren-Gattung *Pygæra*. Arch. für Rassen- und Gesellsch-Biol. Bd. 8. S. 281—338. 2 Taf.

—»— 1913. Das Verhalten der Chromosomen bei der Spermatogenese der Schmetterlinge *Pygæra anachoreta*, *curtula* und *pigra* sowie einiger ihrer Bastarde. Zeitschr. f. induktive Abstammungs- und Vererbungslehre. Bd. 9. S. 1—110. Taf. 1—4.

Federley, Harry. 1914. Ein Beitrag zur Kenntnis der Spermatogenese bei Mischlingen zwischen Eltern verschiedener systematischer Verwandtschaft. Öfversigt Finska Vet. Soc. Förh. Bd. LVI, A N:o 13, 28 S.

Goldschmidt, Richard. 1913. Einführung in die Vererbungswissenschaft. 2. Auflage. Leipzig und Berlin.

Hagedoorn, Arend L. and Hagedoorn, A. C. 1914. Studies an Variation and Selection. Zeitschr. f. induktive Abstammungs- und Vererbungslehre. Bd XI. S. 145—183.

Haecker, Valentin. 1912. Allgemeine Vererbungslehre. 2. Auflage. Braunschweig.

Johannsen, W. 1913. Elemente der exakten Erblichkeitslehre. 2. Auflage. Jena.

Lang, Arnold. 1914. Die experimentelle Vererbungslehre in der Zoologie seit 1900. Erste Hälfte. Jena.

Plate, Ludwig. 1913. Vererbungslehre mit besonderer Berücksichtigung des Menschen für Studierende Ärzte und Züchter. Handbücher der Abstammungslehre. Bd II. Leipzig.

Morgan, T. H. 1911. An Attempt to analyze the Constitution of the Chromosomes on the Basis of Sex-limited Inheritance in Drosophila. Journ. Exper. Zool. XI, p. 365—411, 1 Pl.

—»— 1913. Heredity and Sex. New York.

—»— 1914. The Mechanism of Heredity as indicated by the Inheritance of linked Characters. Popular Science Monthly p. 5—16.

Muller, Hermann J. 1914. The Bearing of the Selection Experiments of Castle and Phillips on the Variability of Genes. Amer. Naturalist. vol XLVIII, p. 567—576.

Shull, George Harrison. 1914. Duplicate genes for capsuleform in Bursa bursa-pastoris. Zeitschr. f. ind. Abstamm. u. Vererb.lehre, Bd XII. S. 97—149.

Standfuss, Max. 1909. Hybridations-Experimente, im weitesten Sinne des Wortes vom Jahre 1873 bis zur Gegenwart in ihren Ausblicken auf die Scheidung der Arten und den Weg, welchen diese Scheidung durchläuft. Proc. of the 7. Int. Zoöl. Congr. Boston 1907.

—»— 1914. Mitteilungen zur Vererbungsfrage unter Heranziehung der Ergebnisse von Zucht-Experimenten mit Aglia tau L. nebst Ausblicken auf den Vererbungsmodus der Rassenmischlinge und Artbastarde, sowie Erwägungen betreffend den Kernpunkt der Scheidung der Arten auf Grund langjähriger Kreuzungs-Experimente. Mitteilungen Schweiz. entom. Gesellsch. Bd XII. S. 1—71. Taf. XV—XVIII a.

Erklärung der Figuren.

Sämtliche Figuren sind mit dem Zeiss'schen apochromat. Objektiv. Homog. Immersion von 2 mm. Brennweite und dem Kompensationsocular 12 mit Hilfe der Zeichenapparate von Zeiss auf Objekttischhöhe bei einer Tubuslänge von 160 mm. gezeichnet. Vergrösserung za. × 1500.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 27.

(Aus dem Anatomischen Institut zu Helsingfors.)
(Vorstand Prof. Dr. Hj. Grönroos.)

Der untere Kehlkopfnerv und der N. recurrens in zwei menschlichen Varietäten.

Von
Yrjö Kajava.

Innerhalb einer relativ kurzen Zeit sind auf dem hiesigen Präpariersaal zwei Fälle von anomal verlaufender rechtsseitiger Arteria subclavia gefunden worden. Diese Anomalien sind an und für sich beim Menschen keine grössere Seltenheit—Holzapfel [1]) beschreibt ihrer eine ganze Menge —, da aber in diesen beiden Fällen der Nervus laryngeus inferior zwei verschiedene Variationstypen zeigte, welche hier genau untersucht wurden, und da die Frage von der Morphologie und Entstehung dieses Nerven namentlich mit Berücksichtigung seiner Variationen noch nicht in allen Punkten endgültig klargestellt erscheint, so mögen die genannten Anomalien als ein Beitrag zur Frage von dem Bau und der Entwickelung des N. recurrens hier beschrieben werden.

Die erste Anomalie (Fig. 1) bezieht sich auf eine weibliche Leiche in mittleren Jahren. Der Arcus aortae gibt in diesem Falle nur zwei Äste ab, einen von seiner höchsten Konvexität, den kurzen Truncus bicaroticus, und nicht weit

---

[1]) Holzapfel, Ungewöhnlicher Ursprung und Verlauf der Arteria subclavia dextra. Anat. Hefte 1890 Bd. XII, Abt. I, S. 377—521.

von diesem nach links die A. subclavia sinistra. Die rechtsseitige A. subclavia entspringt erst von der Aorta descendens und läuft hinter dem Oesophagus, zwischen ihm und der Wirbelsäule, nach dem rechten Arm zu. Erst in der Scalenuslücke, auf dem Sulcus subclaviae, nimmt sie ihre regel-

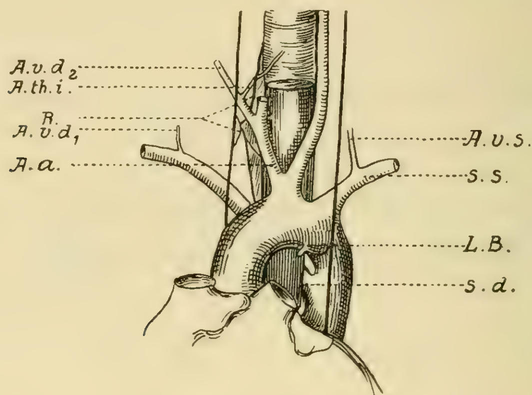


Fig. 1. A. v. d_1 die normale, A. v. d_2 die abnorme Arteria vertebralis dextra; A. v. s. Arteria vertebralis sinistra; A. th. i. Arteria thyreoidea inferior; R. der anomale Nervus recurrens (vergl. Fig. 2!); s. s. Arteria subclavia sinistra; s. d. Arteria subclavia dextra; L. B. Ligamentum Botalli; A. a. »Arteria anonyma» (Arteria carotis communis dextra).

rechte Lage ein und verläuft dann weiter wie in normalen Fällen.

Von den grossen Ästen der Aorta sei noch folgendes erwähnt. Der Truncus bicaroticus teilt sich nach relativ kurzem Verlauf in die beiden Aa. carotides communes. Von diesen letztgenannten Arterien bietet die linke nichts Bemerkenswertes, die rechte dagegen gibt in der Höhe des 7. Halswirbels einen starken Zweig, einen Truncus thyreovertebralis ab, welcher schräg kranial-lateralwärts verläuft. Dieser Truncus entsendet in der Höhe des Tuberculum caroticum die verhältnismässig dünne rechtsseitige A. thyreoidea inferior, und setzt als A. vertebralis seinen Verlauf fort nach dem Processus transversus des 5. Halswirbels zu, in dessen

Foramen transversarium er eintaucht. — Die rechte Schlüsselbeinarterie entsendet neben der ersten Rippe die A. mammaria interna und ein kleines Gefäss, kaum einen Millimeter im Querschnitt, welches wie die normale A. vertebralis in dem Foramen transversarium des 6. Halswirbels verschwindet.

Auf der rechten Seite, wo die obenerwähnten Arterienanomalien gefunden wurden, entsendet der Vagusstamm, welcher an seiner normalen Stelle in der Furche zwischen der A. carotis interna (resp. communis) und V. jugularis interna abwärts verläuft (Fig. 2), in der Höhe des Tuberculum caroticum einen starken Zweig, den N. recurrens, welcher bogenförmig den obenbeschriebenen Truncus thyreovertebralis von aussen und hinten nach vorn und innen umschlingt und eine kranialwärts strebende Verlaufsrichtung einschlägt, um zu seinem Ziel, dem Kehlkopf, zu gelangen. Dabei läuft er aufwärts vor der A. thyreoidea inferior, längs der rechten Seite der Trachea und der Speiseröhre, und verschwindet als N. laryngeus inferior hinter dem Cornu inferius des Schildknorpels, unter dem M. constrictor pharyngis inferior. — Dieser Nerv gibt folgende Zweige ab:

1:o Kurz nachdem er sich vom Vagusstamm abgezweigt hat, entsendet er einen starken abwärts verlaufenden Zweig, den später zu beschreibenden Ramus descendens.

2:o Von der Konvexität seines Bogens, unterhalb des Truncus thyreovertebralis, lässt er seinen zweiten Zweig ventral-kaudalwärts abgehen. Die Endäste dieses Zweiges verteilen sich in der Muskulatur der Speiseröhre und den Wänden der Trachea.

3:o In der Höhe der oberen Trachealringe sendet der N. laryngeus inferior noch einen ventralen, relativ feinen Ast zur Trachea.

4:o Ausser diesen ventralen Ästen entsendet der N. recurrens, kurz bevor er unter den M. constrictor pharyngis inferior eintaucht, einen dorsalen Ast, welcher kranialwärts zu dem letztgenannten Muskel verläuft.

Der obengenannte Ramus descendens, welcher vom Anfangsteil des N. recurrens kaudalwärts abgeht, entsendet nach einem Verlaufe von ca. 8 mm einen dorsal-kaudalwärts

verlaufenden Ast (Fig. 2 a), der sich bald mit dem Vagusstamm vereinigt; danach läuft der R. descendens in der Furche zwischen Trachea und Oesophagus weiter nach der Brusthöhle zu, gibt auf dem Wege sowohl dem Oesophagus als der Trachea Zweige ab (im ganzen 7 grössere Zweige) und vereinigt sich im oberen Teil der Brusthöhle durch seine kaudalste Fortsetzung mit einem Ast des Brustvagus (Fig. 2*) zu einer Anastomosenschlinge. Bei seinem abwärts gerichteten Verlauf verschiebt sich der Ramus descendens allmählich von der ventralen auf die dorsal-mediale und schliesslich auf die dorsale Seite des Vagusstammes.

Nachdem der Hauptstamm des N. vagus in der Höhe des Tuberculum caroticum den N. recurrens abgegeben und etwas unterhalb dieser Stelle die Anastomose vom Ramus descendens empfangen hat, läuft er durch den unteren Teil des Halses ungeteilt weiter. Erst an der Grenze zwischen dem Hals und der Brusthöhle entsendet er einen feinen Ast zur Trachea und etwas weiter kaudalwärts den mit zwei Wurzeln entspringenden N. cardiacus inferior. In gleicher Höhe entspringt von dem dorsalen Umfange des Stammes, zwischen den beiden Ursprungswurzeln des N. cardiacus inferior, ein Nervenzweig (Fig. 2*), welcher sich bald in einen aufwärts und einen abwärts verlaufenden Endast spaltet. Der aufsteigende von diesen bildet mit dem Ramus descendens des Halsvagus die bereits beschriebene Anastomose und sendet ausserdem Zweige zur Muskulatur der Speiseröhre; der kaudale (absteigende) Hauptast gibt ebenfalls dem Oesophagus Äste ab und empfängt vom Vagusstamme zwei Anastomosen; die kraniale Anastomose hat einen ungefähr horizontalen Verlauf, die kaudale verläuft in stark absteigender Richtung längs der Speiseröhre und verschmilzt mit dem obengenannten Vaguszweig (Fig. 2 r. d.) zu einem relativ starken Nerv, der hinter dem Vagusstamme in kaudalwärts gerichtetem Verlaufe der Speiseröhre folgt.

Der zweite Fall wurde bei der Leiche eines älteren Mannes angetroffen. Hier entsendet der Aortenbogen als ersten Ast die rechtsseitige A. carotis communis, neben dieser die linke A. carotis communis und dann die linke A. subclavia. Unge-

fähr 6 mm von der Austrittsstelle des letztgenannten Gefässes entfernt, entspringt von der dorsalen Seite des Arcus aortae die rechte A. subclavia, welche hinter der Speiseröhre, zwischen ihr und der Wirbelsäule nach dem rechten Arm zu verläuft. Ihre Halsäste bieten nichts Bemerkenswertes.

Die Halsäste des rechtsseitigen N. vagus (Fig. 3) zeigen in diesem Falle eine sehr eigentümliche Anordnung. Die obersten Halsäste bis zum N. laryngeus superior gehen regelrecht von dem Vagusstamme ab. Nachdem der letztgenannte Nervenzweig sich abgezweigt hat, verläuft der N. vagus hinter der A. carotis communis ungeteilt weiter, bis er etwa in der Höhe der Mitte des Schildknorpels fast gleichzeitig zwei Zweige entsendet. Der kraniale von diesen ist der N. laryngeus inferior. Dieser entspringt von der lateralen Seite des Hauptstammes, läuft erst ventral-kaudalwärts, dann in einem sanftem Bogen ventral- und schliesslich ventral-kranialwärts, bedeckt von der A. carotis communis, nach dem Larynx zu, und taucht wie der normale N. laryngeus inferior hinter dem Cornu inferius des Schildknorpels unter den unteren Schlundschnürer ein. Bevor der N. laryngeus inferior das untere Schildknorpelhorn erreicht, gibt er zwei relativ feine Zweige ab. Der eine, ventrale, erstreckt sich zwischen der Schilddrüse und der Luftröhre vor- und abwärts weiter und teilt sich in feine Äste, welche in den genannten Organen verschwinden. Der andere Zweig wendet sich aufwärts, verläuft am M. constrictor pharyngis inferior entlang und verzweigt sich an diesen Muskel. Einer von diesen Ästen anastomosiert mit einem feinen Ast des folgenden Zweiges.

Nachdem der N. laryngeus inferior vom N. vagus entsprungen ist, entsendet dieser sowohl im Hals- wie im Brustteile verschiedene Zweige, welche sich zum Teil direkt zur Trachea, zu den Bronchien, zum Oesophagus und zum Herzgeflecht begeben, oder, sich miteinander vereinigend, einen grobmaschigen Plexus bilden. In diesem Plexus verläuft in kranio-kaudaler Richtung ein relativ kräftiger longitudinaler Nervenstrang. Mit diesem Namen bezeichne ich hier einen eigentümlichen Nervenstamm, welcher hinter der

rechten Radix pulmonis mit zwei Hauptwurzeln beginnt und in der Brusthöhle hinter dem Vagusstamme, am Halse medianwärts von ihm liegend, aufwärts, ungefähr wie der N. recurrens in normalen Fällen, verläuft. Dieser Nervenstrang ist mit dem Vagusstamme vermittels zahlreicher Anastomosen vereinigt. Diese Anastomosen verlaufen teils aufwärts, teils abwärts und scheinen Fasern zu enthalten, welche vom Vagus zu dem longitudinalen Nervenstrang übergehen und längs desselben teils in kranialer, teils in kaudaler Richtung weiter verlaufen. Der so gebildete Nervenstrang ist am stärksten im oberen Teil der Brusthöhle und verjüngt sich allmählich sowohl auf- als abwärts. Aufwärts endigt er in der Höhe des Kehlkopfes mit zwei dünnen Endzweigen, von denen der eine mit dem Vagusstamme, der andere mit einem Vagusaste verschmilzt. Abwärts sendet er hinter der rechten Radix pulmonis einen mit zwei Wurzeln entspringenden Zweig zum Plexus oesophageus. Während seines ganzen Verlaufes sendet er Zweige teils zur Speiseröhre, teils zur Trachea. Einige von diesen Zweigen anastomosieren mit den direkten Vaguszweigen.

Eine eingehendere Analyse der oben beschriebenen Verhältnisse ergibt zunächst, dass nach dem Abgang des N. laryngeus inferior noch folgende Äste den Vagusstamm verlassen:

A) Im Halsteil:

1:o Kaum zwei mm kaudalwärts vom Ursprung des N. laryngeus inferior entspringt ein etwas dünnerer Ast, welcher in einem ähnlichen Bogen wie der letztgenannte Vagusast ventral-kaudalwärts verläuft (Fig. 3.1). Er sendet Zweige sowohl abwärts zur Trachea als auch aufwärts zu dem unteren Schlundschnürer. Einer von diesen anastomosiert mit einem Zweige des N. laryngeus inferior. Ausserdem sendet der betreffende Vagusast einen Zweig (Fig. 3.**) zu dem obenerwähnten longitudinalen Nervenstrange (oder empfängt als Anastomose dessen obersten Endzweig).

2:o Eine Anastomose vom Vagus zu dem obersten Teil des longitudinalen Nervenstranges (der zweite Endzweig des genannten Nervenstranges) (Fig. 3.2).

3:o Ein verhältnismässig starker Zweig (Fig. 3.3) läuft ventral-kaudalwärts und sendet starke Äste zum Oesophagus und zur Trachea.

4:o N. cardiacus superior (Fig. 3.4) geht hinter der Schilddrüse vom N. vagus ab, läuft längs der A. carotis communis abwärts nach der Brusthöhle, wo er seine Endzweige zum Plexus cardiacus sendet. Ausserdem gibt er Zweige zur Trachea und zum Oesophagus. Einer von diesen Zweigen steht in anastomotischer Verbindung mit einem Zweig einer Ansa (Fig. 3*), welche sich zwischen dem longitudinalen Nervenstrang und dem folgendem Vagusast ausspannt.

5:o Ein Ast (Fig. 3.5), der sich nach kurzem Verlaufe in zwei Endäste spaltet. Der ventrale Endzweig setzt die Verlaufsrichtung des Hauptastes fort und verzweigt sich an die Oesophagusmuskulatur und die Trachea; der andere, dorsalwärts abgehende Endzweig vereinigt sich mit dem longitudinalén Nervenstrange zu einer Ansa (Fig. 3*), welche Zweige zum Oesophagus sendet. Ausserdem gibt diese Ansa den obenerwähnten Faden ab, welcher mit einem Zweige des besagten N. cardiacus superior anastomosiert.

6:o Eine Anastomose (Fig. 3.6) vom Vagus zu dem longitudinalen Nervenstrang. Diese Anastomose entsendet einen feinen Faden, welcher mit einem Zweige des longitudinalen Nervenstranges auf der Oberfläche des Oesophagus anastomosiert.

7:o Mehrere kurze Zweige (Fig. 3.7) zum Oesophagus wie zur Trachea und ein stärkerer, der N. cardiacus inferior, welcher mit dem N. cardiacus superior vielfach anastomosiert.

B) In der Brusthöhle:

8:o Ein starker Ast (Fig. 3.8), der von der medialen Seite des Vagusstammes in der Höhe der oberen Brustappertur abgeht, biegt sich im Bogen dorsal-kranialwärts um und vereinigt sich mit dem longitudinalen Nervenstrang. Die so entstandene Ansa sendet einen Zweig zum Oesophagus und eine dünne absteigende Anastomose zu dem letztgenannten Nervenstrange.

9:o Drei dünne Ästchen (Fig. 3.9), welche vom Vagus entspringen und sich in Form von kleinen Nervenbrücken

mit dem longitudinalen Nervenstrange vereinigen. Die so gebildeten Nervenschlingen senden kleine Zweige zum Oesophagus.

10:o Direkte Zweige (Fig. 3.10) vom N. vagus zum Brustteil der Speise- und Luftröhre.

11:o Eine Anastomose (Fig. 3.11) zwischen dem N. vagus und dem longitudinalen Nervenstrange. Sie entspringt vom Vagus in kaudaler und vereinigt sich mit dem longitudinalen Nervenstrange in kranialwärts umgebogener Richtung.

12:o Dieser Ast (Fig. 3.12) entspringt sehr nahe dem vorigen vom Vagusstamme, verläuft abwärts und vereinigt sich, seine kaudale Richtung beibehaltend, mit dem longitudinalen Nervenstrange.

13:o Zwei Zweige (Fig. 3.13) zum Herzgeflecht und Herzbeutel.

14:o Eine dicke, kurze Anastomose (Fig. 3.14) vom Vagus zu dem longitudinalen Nervenstrang. Die Fasern dieser Anastomose scheinen in dem genannten Nervenstrange teils aufwärts, teils abwärts zu verlaufen.

15:o Mehrere grosse Äste (Fig. 3.15) zur Radix pulmonis.

16:o Ein abwärts verlaufender, ziemlich feiner Zweig (Fig. 3.16) vom Vagus zu dem longitudinalen Nervenstrange.

17:o Ein kurzer, kräftiger Ast (Fig. 3.17) teilt sich bald in zwei Endäste, von denen der eine aufwärts verläuft und sich zu dem longitudinalen Nervenstrang fortsetzt, der andere, absteigende, sich mit einem starken abwärts verlaufenden Aste des genannten Nervenstranges vereinigt und der Muskulatur des Oesophagus viele Nervenzweige zusendet.

Wenden wir nun unsere Aufmerksamkeit dem schon oftmals erwähnten longitudinalen Nervenstrange zu, so sehen wir, dass derselbe sich aus mehreren Wurzeln, welche vom Vagusstamme oder von dessen Ästen abgegeben werden, aufbaut. Von diesen Wurzeln sind drei besonders zu nennen, nämlich die oben als Nr 8., 14. und 17. beschriebenen Vaguszweige. Die oberste von diesen drei Wurzeln liegt in der Höhe der oberen Brustappertur, die mittlere dort, wo die oberen, zum Lungenplexus hin verlaufenden Vaguszweige entspringen, und die unterste hinter der Radix pulmonis. Diese Wurzel

enthält nur aufwärts verlaufende Fasern, entsendet aber von ihrem Anfangsteil einen abwärts verlaufenden Zweig, mit welchem ein Zweig des longitudinalen Nervenstranges verschmilzt und so eine längs des Oesophagus noch weiter abwärts verlaufende Fortsetzung des Nervenstranges bildet. Die beiden anderen Hauptwurzeln enthalten Nervenfasern, welche teils kaudal-, teils kranialwärts verlaufend mit dem longitudinalen Nervenstrange verschmelzen. Der letztgenannte Anteil ist besonders gross in der obersten Hauptwurzel und bildet hier einen sich aufwärts biegenden Stamm, wobei die kaudalwärts verlaufenden Fasern ebenso einen getrennten, doch merkbar dünneren Stamm bilden.

Ausser diesen Hauptwurzeln empfängt der longitudinale Nervenstrang — wie schon oben angedeutet — noch andere, schwächere Anastomosen teils direkt vom Vagusstamme, teils von dessen Ästen. Nicht weit oberhalb der unteren Hauptwurzel (17) empfängt der longitudinale Nervenstrang eine dünne absteigende Anastomose (16). Zwischen der mittleren (14) und oberen (8) Wurzel findet man im ganzen fünf solche Anastomosen (9, 11, 12); die kaudalste von diesen läuft abwärts, die anderen transversal oder aufwärts. Einige dieser Anastomosen senden Zweige zum Oesophagus und zur Trachea. Auch die oberste Hauptwurzel sendet einen starken Zweig zur Muskulatur der Speiseröhre. Oberhalb dieser Wurzel nimmt der longitudinale Nervenstrang im unteren Teil des Halses zwei Anastomosen auf; die kaudalere von diesen (6) stammt direkt vom Vagus, die kranialere (*) von einem Vagusaste her. Jene sendet ausserdem eine Anastomose zu einem Zweig des longitudinalen Nervenstranges, diese dagegen bildet eine Ansa, von welcher Zweige teils direkt zum Oesophagus, teils zum N. cardiacus superior abgehen. — Schliesslich vereinigt sich der longitudinale Nervenstrang durch zwei Endäste (2 u. **) sowohl mit dem Vagusstamme als auch in der Höhe des Schildknorpels mit einem von dessen Zweigen. Der longitudinale Nervenstrang sendet ausserdem mehrere Äste zum Oesophagus und zur Trachea.

In beiden obenbeschriebenen Varietäten weicht die rechte Schlüsselbeinarterie von der normalen Anordnung dieses Ge-

fässes dadurch ab, dass sie sich nicht — wie gewöhnlich — aus der 4. Kiemenarterie entwickelt, sondern eine Fortsetzung der embryonalen rechtsseitigen, absteigenden Aortenwurzel bildet. Im ersten Falle finden wir dazu einen anomalen, von der A. carotis communis entspringenden Truncus thyreovertebralis, um welchen sich der N. laryngeus inferior herumschlingt. Dieser Truncus ist als die 4. Kiemenbogenarterie zu deuten, welche mit der 5. Segmentalarterie des Halses (der A. vertebralis in diesem Falle) im Zusammenhang steht. Nach dieser Erklärung wäre also der basale Teil der A. carotis communis bis zur Abgangsstelle des Truncus thyreovertebralis gleichwertig mit der normalen A. anonyma, und der genannte Truncus mit der Wurzel der normalen A. subclavia (4. Schlundbogenarterie). Da aber das laterale Ende dieser Kiemenarterie im vorliegenden Falle nicht — wie gewöhnlich — mit der 6. Segmentalarterie (Fortsetzung der A. subclavia) im Zusammenhang steht, so ist sie beim Herabrücken des Herzens nicht weiter als bis zur Höhe des 7. Halswirbels mitgefolgt. Dabei hat sie auch ihre Verlaufsrichtung von der ursprünglichen queren zu einer mehr sagittalen verändert. Infolgedessen ist die Schlinge des N. recurrens in diesem Falle nur bis zur Höhe des Querfortsatzes des 6. Halswirbels herabgezogen worden.

Hochstätter[1]) nimmt an, dass die A. vertebralis und A. subclavia sich aus verschiedenen zervikalen Segmentalarterien entwickeln können. Diese Deutung findet Bestätigung in den Fällen, wo die A. vertebralis nicht zu dem 6. sondern zu irgendeinem höher gelegenen Foramen transversarium verläuft. Noch deutlicher spricht für die Erklärung Hochstätters der hier vorliegende Fall, wo sowohl die 6. als die 5. Segmentalarterie gleichzeitig eine A. vertebralis bildet.

Nach der obigen Erklärung haben wir also hier zwei verschiedene anomale Entwickelungsstufen der primitiven Arterienbogen vor uns. In beiden Fällen persistiert die rechtsseitige Primitivaorta, welche den Wurzelteil der rechten

---

[1]) Zitiert nach Holzapfel.

A. subclavia bildet. Im ersten Falle ist die 4. Schlundbogenarterie ganz verschwunden, im zweiten ist sie vorhanden, hat aber keinen Zusammenhang mit der 6., zu der oberen Extremität gehörenden Segmentalarterie, dagegen setzt sie sich direkt zu der 5. Segmentalarterie und der von ihr ausgehenden A. vertebralis fort.

Was sodann die Vagusäste, insbesondere den N. laryngeus inferior und N. recurrens betrifft, so begegnen wir in dem ersten Falle einer Anordnung, welche sehr an die von mir [1]) beim Lama gefundenen Verhältnisse erinnert: der N. laryngeus inferior geht schon im Bereich des Halses vom Vagus ab und verläuft im Bogen aufwärts zum Larynx. Er entsendet einen absteigenden Nervenzweig, welcher mit den Brustästen des N. vagus in anastomotische Verbindung tritt. Beim Lama bilden die letztgenannten Äste einen »N. recurrens», der sich um die A. subclavia herumschlingt; in der vorliegenden Varietät kann man von keinem solchen N. recurrens reden. Beim Lama gab es eine ventrale, von der A. anonyma entspringende und also von einem Arterienbogen (dem 4.) gebildete A. subclavia, welche aber voll ausgebildet kaudalwärts vom N. laryngeus inferior liegt; hier dagegen bildet die genannte Kiemenbogenarterie nicht die A. subclavia, sondern den Truncus thyreovertebralis. In beiden Fällen fehlt aber (beim Lama vollständig, hier zum Teil) der Faktor, welcher gewöhnlich den N. laryngeus inferior abwärts zieht und ihn mit verschiedenen anderen Vagusästen zu einem N. recurrens, (welcher den N. laryngeus inferior enthält) vereinigt. In beiden Fällen ordnen sich die unteren Halsäste des N. vagus merkbar ähnlich: sie vereinigen sich zu einem longitudinalen Nervenstamm, dessen kaudales Ende mit den oberen Ästen des Brustvagus in Verbindung steht.

In dem zweiten hier beschriebenen Falle geht der N. laryngeus inferior vom oberen Halsteile des N. vagus ab und läuft im Bogen nach dem Larynx hin. Dazu trifft man

---

[1]) Kajava, Y., Die Kehlkopfnerven und die Arterienbogenderivate beim Lama. Zugleich ein Beitrag zur Morphologie der Halsäste des Nervus vagus. Anat. Anz. Bd. 40. 1911, S. 265—279.

hier auch einen langen Nervenstrang, welcher die oberen Brustäste des N. vagus mit dessen Halsästen fast bis zum N. laryngeus inferior hinauf vereinigt und viele Anastomosen vom Vagusstamme empfängt. Auch der Halsteil dieses Nervenstranges ähnelt in gewissen Punkten dem obenbeschriebenen, nach abwärts verlaufenden Zweige des N. laryngeus inferior beim Lama sowie auch der ersten hier beschriebenen Variation, obwohl sein kaudales Ende weit stärkere Anastomosen vom Brustvagus empfängt als in den vorigen Fällen und sich in einem reichlichen Nervenplexus bis zur Höhe der Radix pulmonis abwärts erstreckt. Analoge Plexusbildungen, welche mit der Wurzel des N. recurrens zusammenhängen und sich von ihr abwärts erstrecken, findet man ganz allgemein. Ich habe eine Anzahl normaler Fälle untersucht und dabei folgende Plexusbildungen auf der kaudalen Seite des N. recurrens gefunden: der genannte Nerv kann mit zwei oder mehreren Wurzeln entspringen, welche miteinander anastomosieren, oder der N. recurrens selbst sendet Zweige ab, welche mit den Zweigen des Brustvagus anastomosierend einen Plexus bilden. Diese Plexusbildungen sind in einigen Fällen relativ fein, in anderen dagegen bemerkenswert kräftig und senden Äste zum Oesophagus, zur Trachea und zu den Bronchien. Auch Anastomosen zu dem unteren Halsganglion des N. sympathicus sind konstatiert worden.

In allen diesen Fällen sieht es aus, als hätten die Halsäste des N. vagus, welche für die im unteren Teil des Halses gelegenen Organe bestimmt sind, die Neigung, einen longitudinal verlaufenden Nervenstrang zu bilden, der sich aufwärts bis zur Abgangsstelle des N. laryngeus inferior, abwärts bis zu den oberen Brustästen des N. vagus erstreckt. In den normalen Fällen werden die Äste dieses Stranges auf der rechten Seite durch den 4. Aortenbogen, auf der linken durch den 6. abwärts gezogen und zu einem N. recurrens gebildet, so dass nur ein kurzer Plexus, welcher sich kaudalwärts von der Wurzel des N. recurrens erstreckt, übrig bleibt; in Fällen dagegen, wo der 4. Aortenbogen entweder fehlt oder so entwickelt ist, dass sein Herabsinken nicht alle unteren

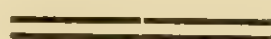
Halsäste des N. vagus vereinigen kann, entwickelt sich ein Nervenstrang, welcher neben dem Hauptstamm des N. vagus verläuft und sowohl im Hals- als im Brustteil mit ihm zusammenhängt und mit seinen Ästen die Trachea (nebst dem unteren Teil des Larynx) wie den Oesophagus versorgt.

Nachtrag. In einer Polemik, die C. Elze[1]) gegen meinen Versuch zur Erklärung des eigentümlichen Verlaufes der Halsäste des N. vagus beim Lama veröffentlicht, kommt er zu dem Schluss, »dass der »N. laryngeus inferior» des Lamas dem der übrigen Säuger nicht homolog ist. Dieser ist morphologisch charakterisiert durch seine Beziehungen zu den grossen Gefässen. Da beim Lama dem Nerven diese typischen Beziehungen fehlen, so kann er kaum dem N. laryngeus inferior s. recurrens der übrigen Säuger gleichgestellt werden.»— Alles dieses trotzdem der in Rede stehende Vagusast, wie ich gefunden habe, ganz dieselben Larynxmuskeln wie der gleichnamige Nerv bei anderen Säugern innerviert. Elze lässt den Verlauf einer Arterie die Homologie oder Nichthomologie des betreffenden Nerven bestimmen, obwohl man im allgemeinen dem Verhalten der Nerven ein grösseres Gewicht zuschreibt. In den obenbeschriebenen Varietäten beim Menschen muss man wohl doch — trotz der Definition von Elze — den N. laryngeus inferior für homolog dem normalen, im N. recurrens verlaufenden N. laryngeus inferior halten. Es liegen zweifellos die wesentlichen und typischen Bestandteile des betreffenden Nerven sowie der Äste des normalen N. recurrens vor; nur sind sie in folge abweichenden Verhaltens der Arterien nicht gebührend zu einem Stamme vereinigt. Die erste der hier beschriebenen Varietäten ähnelt aber so den Verhältnissen beim Lama, dass man berechtigt sein dürfte, auch den N. laryngeus

---

[1]) Elze, C., Üben den sogenannten Nervus laryngeus inferier des Lamas (Auchenia lama). Anat. Anz. Bd. 42. 1912, S. 410—414.

inferior beim Lama mit dem der anderen Säuger zu homologisieren, und nicht mit Elze die Homologie zu leugnen. Infolgedessen muss die Erklärung des ungewöhnlichen Verlaufes der Halsäste des N. vagus beim Lama seine Lösung in der Entwickelung der Aortenbogen finden.



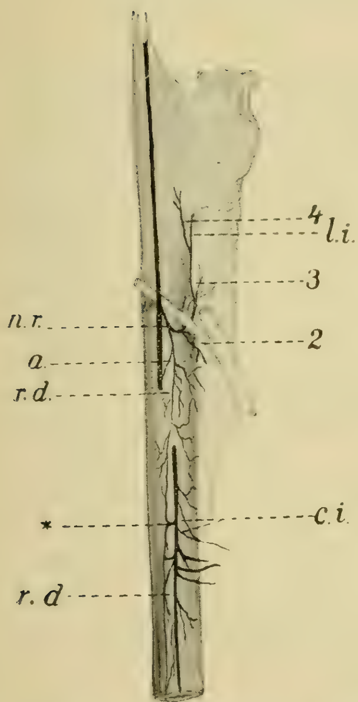


Fig. 2. Ein anomaler N. recurrens. *l. i.* N. laryngeus inferior; *n. r.* N. recurrens; *a.* eine Anastomose zwischen Raums descendens und N. vagus; *r. d.* Ramus descendens; *c. i.* N. cardiacus inferior. *2, 3, 4* Äste des N. recurrens; * Ein Ast des Brustvagus.

Fig. 3. Anomal verlaufende Halsäste des N. vagus. *l.i.* N. laryngeus inferior; ** Endzweig des longitudinalen Nervenstranges; *L. N.* Der longitudinale Nervenstrang; * Eine Anastomose zwischen einem Vagusast und dem longitudinalen Nervenstrange. *1-17* Verschiedene Vagusäste (genauere Beschreibung im Text).

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 28.

Über eine mögliche Grundlage einer Theorie der Materie.

Von

Gunnar Nordström.

In zwei früheren Mitteilungen [1]) habe ich gezeigt, wie man die Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes und des Gravitationsfeldes symmetrisch zusammenfassen kann, wenn man die vierdimensionale Raum-Zeitwelt als eine Fläche in einer fünfdimensionalen »Welterweiterung» auffasst. In der letzteren der zitierten Mitteilungen habe ich angedeutet, dass die erwähnte Betrachtungsweise auch bei der Aufstellung einer Theorie der Materie nützlich sein kann; dies näher zu erläutern, ist der Zweck der vorliegenden Mitteilung. Ich will aber sogleich hervorheben, dass es mir nicht gelungen ist die Betrachtungen in gewünschter Weise zum Schluss zu führen.

Im allgemeinen Falle haben wir im Gesamtfelde zwei Zehnervektoren $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ (die eigentlichen Feldvektoren) und zwei Fünfervektoren $\mathfrak{s}$ und Φ (Fünferstrom und Fünferpotential). Zwischen den Komponenten dieser Vektoren gelten die Differentialgleichungen (I), (II), (1) l. c. Weiter gelten zwischen den Vektoren $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ gewisse Zusatz-

[1]) G. Nordström, Phys. Zeitschr. **15**, p. 504, 1914; diese Berichte LVII. 1914—1915. A. N:o 4. Das Zeichen l. c. wird im folgenden den letzteren Aufsatz angeben.

bedingungen, über welche wir verschiedene Annahmen machen können.

Zu den Zustandsgrössen tritt noch der fünfdimensionale Tensor **S**, welcher in dem von den Gleichungen (2) l. c. angegebenen Zusammenhang mit dem elastisch-materiellen Tensor **T** steht. Indem wir uns der von mir in Ann. d. Phys. 42 [1]) entwickelten Gravitationstheorie anschliessen, haben wir uns auf die Gleichungen (27) l. c. zu stützen. $\mathfrak{n}$ ist ein Fünfervektor, welcher die Normalrichtung der Weltfläche angibt. Wir nehmen in diesem Aufsatz diese Normalrichtung als w-Richtung, so dass $\mathfrak{n}_x = \mathfrak{n}_y = \mathfrak{n}_z = \mathfrak{n}_u = 0$, $\mathfrak{n}_w \gtrless 0$. Wir haben dann nach (27) l. c.

$$\text{(a)} \qquad \begin{cases} \mathbf{S}_{xw} = -\mathfrak{s}_x \Phi_w, \quad \mathbf{S}_{yw} = -\mathfrak{s}_y \Phi_w, \\ \mathbf{S}_{zw} = -\mathfrak{s}_z \Phi_w, \quad \mathbf{S}_{uw} = -\mathfrak{s}_u \Phi_w, \\ \qquad \mathbf{S}_{ww} = -\mathfrak{s}_w \Phi_w. \end{cases}$$

Wie ich p. 13 l. c. bemerkt habe, ist für eine Theorie der Materie die Annahme naheliegend, dass die Vektoren $\mathfrak{s}$ und Φ [2]) den Tensor **S** vollständig bestimmen. Die Gleichungen, welche die Komponenten von **S** durch die Komponenten von $\mathfrak{s}$ und Φ ausdrücken, müssen natürlich die Gleichungen (a) enthalten, und deswegen machen wir den folgenden Ansatz:

---

[1]) G. Nordström, Ann. d. Phys. **42**, p. 533, 1913.

[2]) Es ist zu bemerken, dass die raumzeitlichen Komponenten von Φ mit den gewöhnlichen elektrodynamischen Potentialen nicht identisch zu sein brauchen, denn wir können nicht behaupten, dass

$$\frac{\partial \Phi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} + \frac{\partial \Phi_u}{\partial u}$$

gleich null ist, wie für die gewöhnlichen elektrodynamischen Potentiale. Für ein statisches Feld hat man aber

$$\Phi_x = \Phi_y = \Phi_z = 0,$$

$$\frac{\partial \Phi_u}{\partial u} = \frac{\partial \Phi_w}{\partial u} = 0,$$

und deswegen sind in diesem speziellen Falle Φ_u und Φ_w gewöhnliche skalare Potentiale. Ähnlich wie hier liegen diese Verhältnisse in der Mieschen Theorie; vgl. G. Mie, Ann. d. Phys. **37**, p. 511, 1912.

(1)
$$\begin{cases} \mathsf{S}_{ab} = -\mathfrak{s}_a \Phi_b, \\ \mathsf{S}_{aa} = -\mathfrak{s}_a \Phi_a. \end{cases}$$

Wenn der fünfdimensionale Tensor **S** symmetrisch sein soll, müssen die beiden Fünfervektoren $\mathfrak{s}$ und Φ miteinander parallel sein, so dass

(2 a)
$$\mathfrak{s} = \beta \Phi,$$

wo β ein fünfdimensionaler Skalar von den Dimensionen l^{-2} ist. Wir bemerken aber, dass die raumzeitlichen Komponenten von **S** sehr wohl symmetrisch sein können, obwohl

$$\mathsf{S}_{xw} \gtrless \mathsf{S}_{wx} \text{ usw.}$$

In diesem Falle würden wir haben

(2)
$$\begin{cases} \mathfrak{s}_x = \beta_1 \Phi_x, \ \mathfrak{s}_y = \beta_1 \Phi_y, \\ \mathfrak{s}_z = \beta_1 \Phi_z, \ \mathfrak{s}_u = \beta_1 \Phi_u, \\ \mathfrak{s}_w = \beta_2 \Phi_w, \end{cases}$$

wo $\beta_1 \gtrless \beta_2$. Die Ungleichheit von β_1 und β_2 ist möglich, weil ja die Richtung senkrecht zur Weltfläche eine ausgezeichnete Richtung ist [1]).

Wir haben nun zu untersuchen was für Bedingungen der Impuls-Energiesatz unserer Theorie auferlegt. Im Fünfdimensionalen wird der Satz durch fünf Gleichungen, eine für jede Achsenrichtung, ausgedrückt. Die Gleichung für die u-Richtung drückt den Energiesatz aus und lautet

(3)
$$\begin{cases} -\frac{\partial}{\partial x}\left\{\mathsf{G}_{xu} + \mathsf{T}_{xu}\right\} - \frac{\partial}{\partial y}\left\{\mathsf{G}_{yu} + \mathsf{T}_{yu}\right\} - \frac{\partial}{\partial z}\left\{\mathsf{G}_{zu} + \mathsf{T}_{zu}\right\} \\ -\frac{\partial}{\partial u}\left\{\mathsf{G}_{uu} + \mathsf{T}_{uu}\right\} - \frac{\partial}{\partial w}\left\{\mathsf{G}_{wu} + \mathsf{T}_{wu}\right\} = 0. \end{cases}$$

---

[1]) Es würde übrigens auch der Fall möglich sein, dass der Tensor **T** symmetrisch, der Tensor **S** aber unsymmetrisch sein würde. Dann würden die Gleichungen (2) l. c. so zu verändern sein, dass für die Schubkomponenten

$$\tfrac{1}{2}(\mathsf{S}_{xy} + \mathsf{S}_{yx}) = \mathsf{T}_{xy} = \mathsf{T}_{yx} \text{ usw.}$$

gelten würde. Wir wollen indessen an die Gleichheit der Schubkomponenten der beiden Tensoren festhalten.

$\mathbf{G}$ ist der Spannungs-Energietensor des vereinigten elektromagnetischen und Gravitationsfeldes, $\mathbf{T}$ der elastisch-materielle Tensor, welcher durch die Gleichungen (2) l. c. mit dem Tensor $\mathbf{S}$ zusammenhängt. Durch Addition der fünf Gleichungen (2) l. c. für die Diagonalkomponenten finden wir

$$\sum_a \mathbf{S}_{aa} = -4 \sum_a \mathbf{T}_{aa},$$

und haben also

$$\text{(4)} \qquad \begin{cases} \mathbf{T}_{xx} = \mathbf{S}_{xx} - \frac{1}{4} \sum_a \mathbf{S}_{aa}. \\ \mathbf{T}_{xy} = \mathbf{S}_{xy} \\ \text{usw.} \end{cases}$$

Aus (1) folgt dann

$$\text{(5)} \qquad \begin{cases} -\mathbf{T}_{xx} = \mathfrak{s}_x \Phi_x - \frac{1}{4}\left\{\mathfrak{s}_x \Phi_x + \mathfrak{s}_y \Phi_y + \mathfrak{s}_z \Phi_z + \mathfrak{s}_u \Phi_u + \mathfrak{s}_w \Phi_w\right\}, \\ -\mathbf{T}_{xy} = \mathfrak{s}_x \Phi_y \ \text{usw.} \end{cases}$$

Um von den Feldgleichungen zum Energiesatz zu gelangen, multiplizieren, wir die drei ersten der Gleichungen (I) l. c. mit $\mathfrak{F}_{ux}$, $\mathfrak{F}_{uy}$, $\mathfrak{F}_{uz}$, die fünfte mit $\mathfrak{F}_{uw}$ und weiter die zweite, dritte, vierte, achte, neunte und zehnte der Gleichungen (II) l. c. mit bzw. $\mathfrak{f}_{yz}$, $\mathfrak{f}_{zx}$, $\mathfrak{f}_{xy}$, $\mathfrak{f}_{wx}$, $\mathfrak{f}_{wy}$, $\mathfrak{f}_{wz}$. Durch Addition der so erhaltenen zehn Gleichungen finden wir nach einiger Umstellung der Terme [1]).

$$\mathfrak{F}_{ux}\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{xw}}{\partial w}\right) + \mathfrak{F}_{uy}\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{yz}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{yw}}{\partial w}\right)$$

$$+ \mathfrak{F}_{uz}\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{zw}}{\partial w}\right) + \mathfrak{F}_{uw}\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_{wx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{wy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{f}_{wz}}{\partial z}\right)$$

$$+ \mathfrak{f}_{yz}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}_{zu}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{uy}}{\partial z}\right) + \mathfrak{f}_{zx}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}_{xu}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{uz}}{\partial x}\right)$$

---

[1]) Vgl. G. Nordström, Phys. Zeitschr. **15**, p. 505, 1914, wo dieselbe Rechnung, für den Fall das $\mathfrak{f} = \mathfrak{F}$ ist, durchgeführt wird.

$$+\mathfrak{f}_{xy}\left(\frac{\partial\mathfrak{F}_{yu}}{\partial x}+\frac{\partial\mathfrak{F}_{ux}}{\partial y}\right)+\mathfrak{f}_{wx}\left(\frac{\partial\mathfrak{F}_{uw}}{\partial x}+\frac{\partial\mathfrak{F}_{xu}}{\partial w}\right)$$

$$+\mathfrak{f}_{wy}\left(\frac{\partial\mathfrak{F}_{uw}}{\partial y}+\frac{\partial\mathfrak{F}_{yu}}{\partial w}\right)+\mathfrak{f}_{wz}\left(\frac{\partial\mathfrak{F}_{uw}}{\partial z}+\frac{\partial\mathfrak{F}_{zu}}{\partial w}\right)$$

$$+\mathfrak{F}_{ux}\frac{\partial\mathfrak{f}_{xu}}{\partial u}+\mathfrak{F}_{uy}\frac{\partial\mathfrak{f}_{yu}}{\partial u}+\mathfrak{F}_{uz}\frac{\partial\mathfrak{f}_{zu}}{\partial u}+\mathfrak{F}_{uw}\frac{\partial\mathfrak{f}_{wu}}{\partial u}$$

$$+\mathfrak{f}_{yz}\frac{\partial\mathfrak{F}_{yz}}{\partial u}+\mathfrak{f}_{zx}\frac{\partial\mathfrak{F}_{zx}}{\partial u}+\mathfrak{f}_{xy}\frac{\partial\mathfrak{F}_{xy}}{\partial u}$$

$$+\mathfrak{f}_{wx}\frac{\partial\mathfrak{F}_{wx}}{\partial u}+\mathfrak{f}_{wy}\frac{\partial\mathfrak{F}_{wy}}{\partial u}+\mathfrak{f}_{wz}\frac{\partial\mathfrak{F}_{wz}}{\partial u}$$

$$=\mathfrak{F}_{ux}\,\mathfrak{s}_x+\mathfrak{F}_{uy}\,\mathfrak{s}_y+\mathfrak{F}_{uz}\,\mathfrak{s}_z+\mathfrak{F}_{uw}\,\mathfrak{s}_w.$$

Wir haben nun die Zusatzbedingungen, die $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{F}$ miteinander verknüpfen, zu berücksichtigen. Wenn diese beiden Vektoren nicht einander gleich sein sollen, ist der einfachste Zusammenhang, der zwischen ihnen bestehen kamn

(6) $$\mathfrak{f}=\varepsilon\mathfrak{F},$$

wo ε ein fünfdimensionaler Skalar, der in irgendeiner Weise von dem physikalischen Zustand abhängt. Weil die *w*-Richtung eine ausgezeichnete Richtung ist, könnten wir anstatt des fünfdimensionalen Skalars ε zwei Grössen ε_1 und ε_2 haben, so dass

$$\mathfrak{f}_{ab}=\varepsilon_1\mathfrak{F}_{ab}$$

wenn weder *a* noch *b* *w* bedeutet, wogegen

$$\mathfrak{f}_{wa}=\varepsilon_2\mathfrak{F}_{wa}.$$

In der Weltfläche würden ε_1 und ε_2 als vierdimensionale Skalare auftreten. Wir wollen im Folgenden an der einfacheren Annahme (6) festhalten, setzen also $\varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon$. Wir haben dann

$$\mathfrak{f}_{yz}\frac{\partial \mathfrak{F}_{yz}}{\partial u} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}\mathfrak{f}_{yz}\mathfrak{F}_{yz} - \frac{1}{2}\mathfrak{F}^2_{yz}\frac{\partial \varepsilon}{\partial u},$$

$$\mathfrak{F}_{ux}\frac{\partial \mathfrak{f}_{xu}}{\partial u} = -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}\mathfrak{f}_{ux}\mathfrak{F}_{ux} + \frac{1}{2}\mathfrak{f}^2_{ux}\frac{\partial}{\partial u}\frac{1}{\varepsilon}$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}\mathfrak{f}_{ux}\mathfrak{F}_{ux} - \frac{1}{2}\mathfrak{F}^2_{ux}\frac{\partial \varepsilon}{\partial u}$$

usw.

Unsere lange Gleichung erhält nun nach einiger Umformung die Gestalt

$$(7)\quad \begin{cases} -\left\{\frac{\partial \mathbf{G}_{xu}}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{G}_{yu}}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{G}_{zu}}{\partial z} + \frac{\partial \mathbf{G}_{wu}}{\partial w} + \frac{\partial \mathbf{G}_{uu}}{\partial u}\right\} = \\ = \frac{1}{2}\Sigma \mathfrak{F}^2_{ab}\cdot\frac{\partial \varepsilon}{\partial u} + \mathfrak{s}_x \mathfrak{F}_{ux} + \mathfrak{s}_y \mathfrak{F}_{uy} + \mathfrak{s}_z \mathfrak{F}_{uz} + \mathfrak{s}_w \mathfrak{F}_{uw}, \end{cases}$$

worin für die Komponenten des fünfdimensionalen Tensors $\mathbf{G}$ folgende Ausdrücke gelten:

$$(8)\quad \begin{cases} \mathbf{G}_{xu} = \mathfrak{f}_{xy}\mathfrak{F}_{uy} + \mathfrak{f}_{xz}\mathfrak{F}_{uz} + \mathfrak{f}_{xw}\mathfrak{F}_{uw}, \\ \mathbf{G}_{uu} = \frac{1}{2}\left\{\mathfrak{f}_{ux}\mathfrak{F}_{ux} + \mathfrak{f}_{uy}\mathfrak{F}_{uy} + \mathfrak{f}_{uz}\mathfrak{F}_{uz} + \mathfrak{f}_{uw}\mathfrak{F}_{uw}\right. \\ \left. - \mathfrak{f}_{yz}\mathfrak{F}_{yz} - \mathfrak{f}_{zx}\mathfrak{F}_{zx} - \mathfrak{f}_{xy}\mathfrak{F}_{xy} - \mathfrak{f}_{wx}\mathfrak{F}_{wx} - \mathfrak{f}_{wy}\mathfrak{F}_{wy} - \mathfrak{f}_{wz}\mathfrak{F}_{wz}\right\}. \end{cases}$$

Die Gleichung (7) drückt (mit ic multipliziert) den Energiesatz für das vereinigte elektromagnetische und Gravitationsfeld aus. Wir fügen zu ihren beiden Seiten noch die Glieder hinzu, die sich auf das materielle Spannungsfeld beziehen, und erhalten, wenn wir die Ausdrücke (5) für die Komponenten von $\mathbf{T}$ und die Ausdrücke (1) l. c. für die Komponenten von $\mathfrak{F}$ berücksichtigen,

$$
(9)\quad \left\{\begin{aligned}
&-\frac{\partial}{\partial x}\left\{\mathsf{G}_{xu}+\mathsf{T}_{xu}\right\}-\frac{\partial}{\partial y}\left\{\mathsf{G}_{uy}+\mathsf{T}_{yu}\right\}-\frac{\partial}{\partial z}\left\{\mathsf{G}_{zu}+\mathsf{T}_{zu}\right\}\\
&-\frac{\partial}{\partial w}\left\{\mathsf{G}_{wu}+\mathsf{T}_{wu}\right\}-\frac{\partial}{\partial u}\left\{\mathsf{G}_{uu}+\mathsf{T}_{uu}\right\}=\\
&=\frac{1}{2}\sum\mathfrak{F}_{ab}^{2}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial u}+\mathfrak{s}_x\left\{\frac{\partial\Phi_x}{\partial u}-\frac{\partial\Phi_u}{\partial x}\right\}+\mathfrak{s}_y\left\{\frac{\partial\Phi_y}{\partial u}-\frac{\partial\Phi_u}{\partial y}\right\}\\
&+\mathfrak{s}_z\left\{\frac{\partial\Phi_z}{\partial u}-\frac{\partial\Phi_u}{\partial z}\right\}+\mathfrak{s}_w\left\{\frac{\partial\Phi_w}{\partial u}-\frac{\partial\Phi_u}{\partial w}\right\}+\\
&+\frac{\partial}{\partial x}\mathfrak{s}_x\Phi_u+\frac{\partial}{\partial y}\mathfrak{s}_y\Phi_u+\frac{\partial}{\partial z}\mathfrak{s}_z\Phi_u+\frac{\partial}{\partial w}\mathfrak{s}_w\Phi_u+\frac{\partial}{\partial u}\mathfrak{s}_u\Phi_u\\
&-\frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial u}\left\{\mathfrak{s}_x\Phi_x+\mathfrak{s}_y\Phi_y+\mathfrak{s}_z\Phi_z+\mathfrak{s}_w\Phi_w+\mathfrak{s}_u\Phi_u\right\}.
\end{aligned}\right.
$$

Die beiden Seiten dieser Gleichung müssen nun dem Energiesatz (3) gemäss gleich null sein, und wenn wir die rechte Seite gleich null setzen, erhalten wir die Bedingung, die der Energiesatz unserer Theorie auferlegt. Wir berücksichtigen weiter, dass

$$
\Phi_u\left\{\frac{\partial\,\mathfrak{s}_x}{\partial x}+\frac{\partial\,\mathfrak{s}_y}{\partial y}+\frac{\partial\,\mathfrak{s}_z}{\partial z}+\frac{\partial\,\mathfrak{s}_w}{\partial w}+\frac{\partial\,\mathfrak{s}_u}{\partial u}\right\}=0,
$$

weil der Ausdruck in der Klammer null ist, was durch Differentiation der Gleichungen (I) l. c. in bezug auf x, y, z, u, w und Addition eingesehen wird. Die rechte Seite von (9) gleich null gesetzt gibt dann

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{2}\sum\mathfrak{F}_{ab}{}^{2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial u}&+\mathfrak{s}_x\frac{\partial\Phi_x}{\partial u}+\mathfrak{s}_y\frac{\partial\Phi_y}{\partial u}+\mathfrak{s}_z\frac{\partial\Phi_z}{\partial u}+\mathfrak{s}_w\frac{\partial\Phi_w}{\partial u}+\mathfrak{s}_u\frac{\partial\Phi_u}{\partial u}\\
&-\frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial u}\left\{\mathfrak{s}_x\Phi_x+\mathfrak{s}_y\Phi_y+\mathfrak{s}_z\Phi_z+\mathfrak{s}_w\Phi_w+\mathfrak{s}_u\Phi_u\right\}=0.
\end{aligned}
$$

Diese Bedingungsgleichung bezieht sich ja auf die u-Richtung. Die entsprechenden Gleichungen für die übrigen Achsenrichtungen sind von derselben nur dadurch verschieden, dass die Ableitungen in bezug auf eine andere

Koordinate genommen sind. Wir können also sämtliche fünf Gleichungen in die folgende zusammenfassen:

$$(10)\quad \begin{cases} \frac{1}{2}\sum \mathfrak{F}_{ab}{}^2 . d\varepsilon + \mathfrak{s}_x d\Phi_x + \mathfrak{s}_y d\Phi_y + \mathfrak{s}_z d\Phi_z + \mathfrak{s}_u d\Phi_u + \mathfrak{s}_w d\Phi_w \\ -\frac{1}{4} d(\mathfrak{s}_x \Phi_x + \mathfrak{s}_y \Phi_y + \mathfrak{s}_z \Phi_z + \mathfrak{s}_u \Phi_u + \mathfrak{s}_w \Phi_w) = 0. \end{cases}$$

Wenn diese Bedingungsgleichung erfüllt ist, gilt also in unserer Theorie der Impuls-Energiesatz [1]). Nehmen wir den durch Gleichung (2 a) angegebenen Zusammenhang zwischen $\mathfrak{s}$ und Φ an, erhalten wir aus (10)

$$\frac{1}{2}\sum \mathfrak{F}_{ab}{}^2 . d\varepsilon + \frac{1}{2}\beta d \sum \Phi_a{}^2 - \frac{1}{4} d(\beta \sum \Phi_a{}^2) = 0.$$

Wir setzen

$$(11\,a)\qquad \begin{cases} \xi = \sum \Phi_a{}^2, \\ \eta = 2\sum \mathfrak{F}_{ab}{}^2, \end{cases}$$

und erhalten nach einfacher Umformung die Bedingungsgleichung in der Form

$$(12\,a)\qquad \xi d\beta - \beta d\xi = \eta d\varepsilon.$$

Diese Gleichung gilt ja nur, wenn wir die Beziehung (2 a) annehmen. Nehmen wir dagegen die allgemeinere Beziehung (2) an, haben wir anstatt (12 a)

$$(12)\qquad \xi_1 d\beta_1 + \xi_2 d\beta_2 - \beta_1 d\xi_1 - \beta_2 d\xi_2 = \eta d\varepsilon,$$

wo

$$(11)\qquad \begin{cases} \xi_1 = \Phi_x{}^2 + \Phi_y{}^2 + \Phi_z{}^2 + \Phi_u{}^2, \\ \xi_2 = \Phi_w{}^2, \\ \eta = 2\sum \mathfrak{F}_{ab}{}^2. \end{cases}$$

---

[1]) Ein Vergleich der Ableitung dieser Gleichung (10) mit den entsprechenden Betrachtungen von Mie in Ann. d. Phys. **37**, p. 522 ff. und **40**, p.

Wir wollen zunächst $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ annehmen und die Gleichung (12 a) untersuchen. Durch Division mit ξ^2 geht sie in die folgende über:

$$d\frac{\beta}{\xi} = \frac{\eta}{\xi^2} d\varepsilon.$$

Um die rechte Seite zu einem vollständigen Differential zu machen, nehmen wir an, dass ε eine Funktion nur von η/ξ^2 ist. Dann wir dauch β/ξ eine Funktion von demselben Argument. Weil ε die Dimensionen einer reinen Zahl hat, multiplizieren wir die Gleichung mit einer universellen Konstante $\varkappa$ von solchen Dimensionen, dass auch

$$\frac{\varkappa\eta}{\xi^2}$$

eine reine Zahl wird. $\varkappa$ hat also die Dimensionen

$$m\, l^3\, t^{-2}$$

also die des Quadrats einer Elektrizitätsmenge. Die Gleichung lautet nun

$$d\frac{\varkappa\beta}{\xi} = \frac{\varkappa\eta}{\xi^2} d\varepsilon. \tag{13}$$

ε und $\varkappa\beta/\xi$ sind Funktionen von $\varkappa\eta/\xi^2$. Man wird voraussehen, dass, wenn sich unsere Theorie in gewünschter Weise weiterentwickeln lässt, der Konstante $\varkappa$ die wichtige Rolle zukommen wird, das elektrische Elementarquantum $\pm e$ zu bestimmen, was möglich ist, weil $\varkappa$ dieselben Dimensionen wie e^2 hat.

Das Plancksche Wirkungsquantum h steht, wie Einstein bemerkt hat [1]), wahrscheinlich in engstem Zusammenhang mit e und hat dieselben Dimensionen wie

---

29 ff. zeigt meiner Ansicht nach, dass seine Bedingungen nicht die von ihm in Phys. Zeitschr. **15**, p. 175 behauptete allgemeine Giltigkeit in jeder Theorie besitzen.

[1]) A. Einstein, Phys. Zeitschr. **10**, p. 192, 1909.

$$\frac{e^2}{c}$$

(wo c die Lichtgeschwindigkeit) also auch dieselben wie $\varkappa/c$. Von einer erfolgreichen Weiterentwickelung unserer Theorie würde man also auch eine Bestimmung von h durch $\varkappa$ und c erhoffen können.

Wir haben jetzt Ausdrücke zu suchen, welche der Bedingung (13) genügen. Ein möglicher und recht plausibler Ansatz ist folgender:

$$(14) \qquad \left| \begin{aligned} &\varepsilon - \varepsilon_0 = (n+1)\left(\frac{\varkappa\eta}{\xi^2}\right)^n, \\ &\frac{\varkappa\beta}{\xi} = n\left(\frac{\varkappa\eta}{\xi^2}\right)^{n+1}. \end{aligned} \right.$$

ε_0 ist eine konstante Zahl, n denken wir uns aber zunächst als veränderlich. Wenn wir der Einfachheit halber

$$(15) \qquad \frac{\varkappa\eta}{\xi^2} = \omega$$

setzen, haben wir

$$\omega\, d\varepsilon = n(n+1)\,\omega^n d\omega + \omega^{n+1} dn + (n+1)\,\omega^{n+1} \ln\omega\, dn,$$

$$d\frac{\varkappa\beta}{\xi} = n(n+1)\,\omega^n d\omega + \omega^{n+1} dn + n\,\omega^{n+1} \ln\omega\, dn.$$

Wir sehen, dass die Bedingung (13) erfüllt ist, wenn in jedem Raum-Zeitgebiet, wo ω weder gleich eins oder gleich null ist, n einen konstanten Wert hat. Wir haben also zwei Möglichkeiten: entweder ist n durchaus unveränderlich oder n verändert sich sprungweise in Flächen, wo $\omega = 1$ oder $\omega = 0$. Wir wollen die Bedeutung dieser beiden Möglichkeiten etwas näher untersuchen.

Wenn n durchaus konstant ist, hat man keinen absolut leeren Raum; wo $\Sigma\mathfrak{F}_{ab}{}^2$ von null verschieden ist, hat man auch Elektrizität und Materie, obwohl ihre Dichte unmerk-

lich klein sein kann. Der Wert von n muss positiv sein, und weiter hat man $\varepsilon_0 = 1$ zu setzen, weil ja für die verhältnismässig schwachen Felder, die wir in dem uns leer scheinenden Raume untersuchen können, ε praktisch konstant und gleich eins ist, indem

$$(n+1)\left(\frac{\varkappa\eta}{\xi^2}\right)^n \text{ klein gegen } \varepsilon_0 = 1.$$

Nur in den sehr starken interatomistischen Feldern, würde ε von dem Werte 1 erheblicher abweichen, und die Dichte der Elektrizität und Materie würde auch merklich sein.

Mehr lockend als die Annahme eines durchaus konstanten Wertes von n scheint wohl die Annahme, dass n sich für $\omega = 1$ sprungweise verändert und für $\omega < 1$ gleich null ist. Dann hätte man einen prinzipiellen Unterschied zwischen Äther (= leerem Raum) und Materie. Man hätte $\varepsilon_0 = 0$ zu setzen, und, wo $\omega < 1$ ist, hätte man $\varepsilon = \omega^0 = 1$, $\beta = 0$, so dass in diesen Gebieten keine Elektrizität und Materie vorhanden sein würde (vgl. Gleichung (2 a)). Für $\omega > 1$ hätte man einen von null verschiedenen Wert für n anzunehmen, so dass ε vom Werte 1 und β vom Werte 0 abweichen. Für $\omega > 1$ könnte zum Beispiel $n = 1$ oder $n = \frac{1}{2}$ sein.

Um zu untersuchen, inwieweit die gemachten Annahmen für eine Theorie der Materie geeignet sein können, denken wir uns ein elektrisches Teilchen (ein Elektron) von radialer Symmetrie, dessen sämtliche Teile in Ruhe sind. Dann ist

$$\Phi_x = \Phi_y = \Phi_z = 0. \tag{16}$$

Φ_u und Φ_w sind dagegen Funktionen des Abstandes r vom Zentrum des Teilchens. Wir setzen

$$\Phi_u = i\Phi_e, \tag{17}$$

wo nun Φ_e das reelle, elektrostatische Potential ist. Für die Komponenten von $\mathfrak{F}$ erhalten wir nach (1) l. c., weil sämtliche Ableitungen in bezug auf u null sind,

$$(18)\quad \begin{cases} \mathfrak{F}_{ux} = -i\dfrac{\partial \Phi_e}{\partial x}, & \mathfrak{F}_{uy} = -i\dfrac{\partial \Phi_e}{\partial y}, \quad \mathfrak{F}_{uz} = -i\dfrac{\partial \Phi_e}{\partial z}; \\ \mathfrak{F}_{wx} = -\dfrac{\partial \Phi_w}{\partial x}, & \mathfrak{F}_{wy} = -\dfrac{\partial \Phi_w}{\partial y}, \quad \mathfrak{F}_{wz} = -\dfrac{\partial \Phi_w}{\partial z}; \\ \mathfrak{F}_{xy} = \mathfrak{F}_{yz} = \mathfrak{F}_{zx} = 0. \end{cases}$$

Die Komponenten von $\mathfrak{f}$ erhalten wir durch Multiplikation mit ε. Aus (16) folgt

$$(19)\qquad \mathfrak{s}_x = \mathfrak{s}_y = \mathfrak{s}_z = 0.$$

Weil sämtliche Feldgrössen nur vom Abstand r abhängen, haben wir

$$(20)\qquad \begin{cases} \eta = 2\,\Sigma\,\mathfrak{F}_{ab}{}^2 = 2\left\{\left(\dfrac{d\Phi_w}{dr}\right)^2 - \left(\dfrac{d\Phi_e}{dr}\right)^2\right\}\text{[1]}, \\ \xi = \Sigma\,\Phi_a{}^2 = \Phi_w{}^2 - \Phi_e{}^2. \end{cases}$$

Wenn die Dichte der Elektrizität mit ϱ und die Dichte der gravitierenden Masse (l. c. p. 4 mit $g.\nu$ bezeichnet) mit γ bezeichnet wird, hat man allgemein

$$(21)\qquad \begin{cases} \mathfrak{s}_u = i\varrho, \\ \mathfrak{s}_w = -\gamma \end{cases}$$

und also in unseren Falle

$$(22)\qquad \begin{cases} \varrho = \beta\Phi_e, \\ \gamma = -\beta\Phi_w. \end{cases}$$

Die zwei letzten der Gleichungen (I) l. c. geben bei Anwendung des Gaussschen Satzes auf eine dünne, kugelformige Schicht

$$(23)\qquad \begin{cases} \dfrac{d}{dr}\left\{r^2\varepsilon\,\dfrac{d\Phi_e}{dr}\right\} = -r^2\beta\,\Phi_e, \\ \dfrac{d}{dr}\left\{r^2\varepsilon\,\dfrac{d\Phi_w}{dr}\right\} = -r^2\beta\,\Phi_w. \end{cases}$$

[1]) Weil das zweite Glied in der Klammer überwiegt, ist η negativ.

Die übrigen Gleichungen (I) und (II) l. c. sind ohne weiteres erfüllt.

Wenn in (23) die Ausdrücke für ε und β eingeführt werden, erhält man ein System von zwei Differentialgleichungen zweiter Ordnung, durch welche Φ_e und Φ_w als Funktionen von r bestimmt werden. Als erstes Integral des Gleichungssystems findet man leicht

$$r^2 \varepsilon \left\{ \Phi_w \frac{d\Phi_e}{dr} - \Phi_e \frac{d\Phi_w}{dr} \right\} = \text{konst.}$$

Die schliesslichen Integralausdrücke für Φ_e und Φ_w sind aber nicht in geschlossener Form zu erhalten. Vier Integrationskonstanten sind zunächst unbestimmt. Zwei derselben werden dadurch erhalten, dass die Werte von Φ_e und Φ_w für $r = \infty$ bekannt sind. Weil positive und negative Elektrizität in gleicher Menge im Weltall vorhanden sein soll, haben wir für $r = \infty$ $\Phi_e = 0$ zu setzen. Φ_w hat dagegen für $r = \infty$ den hohen positiven Wert

$$\Phi_{w\infty} = 0{,}984 \,.\, 10^{24} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{\frac{1}{2}} \text{ sek}^{-1}.$$

Für grosse r sollen wir weiter die folgenden Reihenentwickelungen haben:

$$(24) \qquad \begin{cases} \Phi_e = 0 + \dfrac{e}{4\pi r} + \dots \\ \Phi_w = \Phi_{w\infty} - \dfrac{M}{4\pi r} + \dots \end{cases}$$

wo e das elektrische Elementarquantum (mit positivem oder negativem Vorzeichen) und M die gravitierende Masse des Teilchens. e und M sind die beiden übrigen Integrationskonstanten, die auf Grund der entwickelten Theorie nicht bestimmbar sind. Wenn aber diese Grössen willkürlich vorgeschrieben werden können, kann unsere Theorie unmöglich zu einer atomistischen Struktur der Elektrizität und Materie führen. Wir müssen also zu den Grundlagen der Theorie noch neue Festsetzungen hinzufügen. Am zweckmässigsten

scheint es, für die Werte der Zustandsgrössen ξ, η in den Mittelpunkten der materiellen Teilchen zwei neue, algebraische Bedingungen vorzuschreiben; (es müsste z. B. in diesen Punkten immer $\xi = 0$, $\eta = 0$ sein). Wir vervollständigen also die Theorie durch die Annahme, dass die Mittelpunkte der Elektronen und Atome singuläre Punkte im Felde sind, in welchen die Zustandsgrössen ganz besondere, für das übrige Feld nicht giltige Bedingungen unterworfen sind [1]). In der Reihenentwickelung (24) für ein ruhendes Teilchen sind dann nicht mehr e und M willkürlich, sondern werden durch ein gewisses System von zwei Gleichungen in ein- oder mehrdeutiger Weise bestimmt. Die Grösse $\varkappa$ wird in das Gleichungssystem eingehen, und so wird ein enger Zusammenhang zwischen $\varkappa$, e^2 und M^2, welche drei Grössen ja dieselben Dimensionen haben, möglich sein.

Obige Betrachtungen stützen sich auf die Beziehung (12 a), welche die Annahme $\beta_1 = \beta_2$ voraussetzt. Wir sehen aber leicht, dass diese Annahme zu Schwierigkeiten führt. Wir haben ja für das betrachtete Teilchen

$$e = \int \varrho \, dV = \int \beta \Phi_e \, dV,$$
$$M = \int \gamma \, dV = -\int \beta \Phi_w \, dV.$$

M ist die gravitierende Masse des Teilchens, welche durch die Beziehung

$$M = \frac{c^2 m}{\Phi_{w\infty}} \tag{25}$$

mit seiner trägen Masse m verknüpft ist [2]). Wenn in allen Punkten des Teilchens ϱ dasselbe Vorzeichen hat, hat ja auch

$$\Phi_e = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\varrho}{l} \, dV$$

dasselbe Vorzeichen wie ϱ, und β muss positiv sein. Da auch M positiv ist, müsste nun Φ_w überwiegend negativ

[1]) Die Weltlinien, die diese Punkte bilden, sind natürlich singuläre Linien in der vierdimensionalen Weltfläche.

[2]) Vgl. G. Nordström, Ann. d. Phys. **42**, p. 537, 1913.

sein. Negative Werte von Φ_w sind sehr gut zu erhalten, wenn genügend grosse gravitierende Massen auf ein genügend kleines Raumgebiet konzentriert sind. Dies bringt aber andere Schwierigkeiten mit sich. Wenn die gravitierende Masse eines Elektrons, die etwa

$$M = 0{,}8 \,.\, 10^{-30}\ \mathrm{g}^{\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{sek}^{-1}$$

beträgt, auf einen Kugelraum vom Radius a konzentriert ist hat, man auf der Kugeloberfläche

$$\Phi_w = \Phi_{w\infty} - \frac{M}{4\pi a} \leqq 0, \text{ wenn } a \leqq 6{,}4 \,.\, 10^{-52}\ \mathrm{cm}.$$

Würde ein Hauptteil der elektrischen Ladung des Elektrons auf ein so kleines Gebiet konzentriert sein, so würde die Energie des elektrostatischen Feldes von der Grössenordnung

$$\frac{e^2}{8\pi a} = 1{,}7 \,.\, 10^{32}\,\mathrm{erg}$$

sein und würde zur trägen Masse m einen Beitrag von der Grössenordnung

$$\frac{1}{c^2} \cdot 1{,}7 \,.\, 10^{32} = 1{,}9 \,.\, 10^{11}\ \mathrm{g}$$

liefern. Damit m den richtigen Wert von etwa $0{,}87 \,.\, 10^{-27}$ g erhalte, müsste man also innerhalb des Elektrons eine negative Energiedichte von ungeheuer hohem Absolutwert haben, was sehr unwahrscheinlich ist.

Die erwähnten Schwierigkeiten würden kaum geringer sein, wenn im Gegensatz zu dem eben angenommenen ϱ innerhalb des Teilchens das Vorzeichen wechseln würde.

Aus diesen Gründen können wir auch ohne eine Integration der Differentialgleichungen (23) behaupten, dass die auf die Annahme $\beta_1 = \beta_2$ gegründete Theorie aller Wahrscheinlichkeit nach zu richtigen Resultaten nicht führen kann.

Wenn wir die Annahme $\beta_1 = \beta_2$ fallen lassen, liegen die

Verhältnisse beträchtlich günstiger, indem β_1 positiv, β_2 dagegen negativ sein kann, wie die Gleichungen

$$(26) \qquad \begin{cases} \varrho = \beta_1 \Phi_e, \\ \gamma = -\beta_2 \Phi_w, \end{cases}$$

(die an Stelle von (22) treten) es wünschenswert machen. Wenn β_1 und β_2 verschiedene Grössen sind, vermehrt sich die Zahl der voneinander unabhängigen Grössen mit eins, und wir können denselben eine neue Bedingung auferlegen. Am wenigsten verändern sich die früher angestellten mathematischen Betrachtungen, wenn wir

$$(27) \qquad \beta_1 \xi_1 = \beta_2 \xi_2$$

setzen. Weil ξ_1 negativ, ξ_2 dagegen positiv ist, sind, wie gewünscht, β_1 und β_2 von entgegengesetztem Vorzeichen. Die Gleichung (27) sagt aus, dass für ein statisches Feld

$$(27\text{ a}) \qquad \varrho \Phi_e = \gamma \Phi_w$$

ist (vgl. (11), (17) und (26)). Dass $\varrho \Phi_e$ und $\gamma \Phi_w$ unabhängig von unseren Annahmen von derselben Grössenordnung sein sollen, zeigt folgende Überlegung. Wir denken uns die elektrische Ladung e und die gravitierende Masse M des ruhenden Teilchens gleichförmig verteilt über einen Kugelraum vom Radius a. Die Dichten der Elektrizität und der gravitierenden Masse sind dann von den Grössenordnungen

$$(\varrho) = \frac{e}{a^3} \text{ und } (\gamma) = \frac{M}{a^3}.$$

In den Punkten der Kugel ist Φ_e von der Grössenordnung

$$(\Phi_e) = \frac{e}{a}.$$

Wenn a nicht allzu klein ist, ist Φ_w innerhalb der Kugel von derselben Grössenordnung wie im Unendlichen, und nach

(25) ist dann die gravitierende Masse M von der Grössenordnung

$$(M) = \frac{c^2 m}{\Phi_w}.$$

Die träge Masse m ist aber nach den üblichen Theorien [1]) von der Grössenordnung

$$(m) = \frac{e^2}{ac^2}.$$

Weil also γ von der Grössenordnung

$$(\gamma) = \frac{e^2}{a^4 \Phi_w}$$

ist, sehen wir, dass nach den üblichen Theorien $\varrho \Phi_e$ und $\gamma \Phi_w$ von derselben Grössenordnung sind, und hierdurch erhält die Annahme (27) eine gewisse Stütze.

Wir wenden uns nun der auf den Ansatz (27) gegründeten allgemeinen Theorie zu. Die Gleichung gibt durch Differentiation

$$\xi_1 d\beta_1 - \beta_2 d\xi_2 = \xi_2 d\beta_2 - \beta_1 d\xi_1,$$

und aus Gleichung (12) p. 8, welche wir ja jetzt den Betrachtungen zugrunde zu legen haben, erhalten wir

$$2\xi_1 d\beta_1 - 2\beta_2 d\xi_2 = 2\xi_2 d\beta_2 - 2\beta_1 d\xi_1 = \eta d\varepsilon.$$

Durch Division mit $2\xi_1\xi_2$ bekommen wir, weil

$$\frac{\beta_1}{\xi_2} = \frac{\beta_2}{\xi_1},$$

$$\frac{d\beta_1}{\xi_2} - \frac{\beta_1 d\xi_2}{\xi_2{}^2} = \frac{d\beta_2}{\xi_1} - \frac{\beta_2 d\xi_1}{\xi_1{}^2} = \frac{\eta}{2\xi_1\xi_2} d\varepsilon,$$

und anstatt (13) erhalten wir die beiden Gleichungen

[1]) Vgl. z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, p. 192 (Leipzig, 1905).

(28)
$$\begin{cases} d\dfrac{\varkappa\beta_1}{\xi_2} = \omega' d\varepsilon, \\ d\dfrac{\varkappa\beta_2}{\xi_1} = \omega' d\varepsilon. \end{cases}$$

Es ist hier

(29)
$$\frac{\varkappa\eta}{2\xi_1\beta_2} = \omega'$$

gesetzt, und $\varkappa$ ist wie früher eine universelle Konstante mit den Dimensionen des Quadrats einer Elektrizitätsmenge.

Analog mit Gleichung (13) haben die Gleichungen (28) eine Lösung von der Form

(30)
$$\begin{cases} \varepsilon - \varepsilon_0 = (n+1)\,\omega'^n, \\ \dfrac{\varkappa\beta_1}{\xi_2} = \dfrac{\varkappa\beta_2}{\xi_1} = n\omega'^{n+1}. \end{cases}$$

n ist wieder entweder durchaus konstant oder verändert sich sprungweise in Flächen, wo $\omega' = 1$ ist.

Wenn wir wie p. 11 ein ruhendes Teilchen von radialer Symmetrie betrachten, haben wir

(31)
$$\begin{cases} \xi_1 = -\Phi_e^2, \quad \xi_2 = \Phi_w^2, \\ \eta = 2\left\{\left(\dfrac{d\Phi_w}{dr}\right)^2 - \left(\dfrac{d\Phi_e}{dr}\right)^2\right\}, \end{cases}$$

und anstatt der Gleichungen (23) erhalten wir die folgenden:

(32)
$$\begin{cases} \dfrac{d}{dr}\left(r^2\varepsilon\dfrac{d\Phi_e}{dr}\right) = -r^2\beta_1\Phi_e, \\ \dfrac{d}{dr}\left(r^2\varepsilon\dfrac{d\Phi_w}{dr}\right) = -r^2\beta_2\Phi_w. \end{cases}$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke für β_1, β_2 und ε erhält man, wie im früheren Falle, zwei Differentialgleichungen für Φ_e und Φ_w, welche diese Grössen als Funktionen von r bestimmen. Integralausdrücke in geschlossener Form sind wohl nicht zu erhalten. Für grosse r gelten wie p. 13 die Reihenentwickelungen

$$\left\{\begin{array}{l} \Phi_e = 0 + \frac{e}{4\pi r} + \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \Phi_w = \Phi_{w\infty} - \frac{M}{4\pi r} + \cdot \cdot \cdot \end{array}\right.$$

Damit die Theorie wirklich zu einer atomistischen Struktur der Elektrizität und Materie führen soll, dürfen e und M nicht willkürliche Integrationskonstanten sein, und dies wird wieder dadurch erreicht, dass wir die Mittelpunkte der Elektronen und Atome als singuläre Punkte im Felde auffassen, und den Werten der Zustandsgrössen ξ_1, ξ_2, η in diesen Punkten zwei algebraische Bedingungen auferlegen. Dann werden e und M in ein- oder mehrdeutiger Weise durch zwei $\varkappa$ enthaltende Gleichungen bestimmt.

Wie die besonderen Bedingungen für die singulären Punkte lauten sollen, ist eine Frage, zu deren Beantwortung die Integration der Differentialgleichungen (32) erforderlich sein würde. Da uns dies nicht möglich ist, bleibt also hier in unserer Theorie eine grosse Lücke.

Wir wollen nun einige Einzelheiten der Theorie in Betracht ziehen. Was den Wert von n betrifft ist zu sagen, dass für ein durchaus konstantes n wohl die Werte $n=1$ und $n=\frac{1}{2}$ die plausiblesten sind [1]). Wie früher gezeigt, kann sich aber n in Flächen, wo $\omega'=1$, sprungweise verändern. Wir wollen untersuchen, ob dieser Fall plausiblerweise erreichbar ist. Nach den üblichen Theorien [2]) ist der Elektronenradius von der Grössenordnung

$$a = 10^{-13} \text{ cm.}$$

Wenn a diesen Wert hat, gelten auf der Elektronenoberfläche folgende Werte für die Feldgrössen:

---

[1]) Auch der ganz besondere Fall $n = -1$ ist zu bemerken. Derselbe gibt für ε den konstanten Wert $\varepsilon_0 (= 1)$.

[2]) Vgl. z. B. M. Abraham. Theorie der Elektrizität II, p. 193 (Leipzig, 1905).

$$\Phi_e = \frac{e}{4\pi . 10^{-13}} = 1{,}3 . 10^3,$$

$$\frac{d\Phi_e}{dr} = -\frac{e}{4\pi . 10^{-26}} = -\ 1{,}3 . 10^{16}.$$

(Die Einheiten sind g, cm, sek). Wir finden also in der Elektronenoberfläche η von der Grössenordnung -10^{32}, ξ_1 von der Grössenordnung -10^6, und ξ_2 (wie überall) von der Grössenordnung 10^{48} Damit $\omega' = 1$ sei, müsste also $\varkappa = \frac{2\,\xi_1\,\xi_2}{\eta}$ von der Grössenordnung 10^{22} sein. Dann ist aber ein enger Zusammenhang zwischen $\varkappa$ und

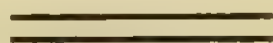
$$e^2 = 4\,\pi . (4{,}65)^2 . 10^{-20}$$

wohl nicht möglich. Die Forderung, dass $\varkappa$ das elektrische Elementarquantum e bestimmt, können wir indessen nicht gern aufgeben und müssen also sagen, dass die Annahme einer unstetigen Veränderung von n (wobei für $\omega' < 1$ $n = 0$ sein würde), so wünschenswerte Folgerungen sie einerseits auch hätte, doch andererseits ausserordentliche Schwierigkeiten mit sich bringt. Von der Annahme eines durchaus konstanten Wertes für n wird man einen besseren Erfolg für die Theorie hoffen. Leider stellen die Schwierigkeiten, die mit einer Integration der Differentialgleichungen (32) verknüpft sind, für die Weiterentwickelung der Theorie grosse Hindernisse in den Weg.

Als kurze Zusammenfassung ist zu sagen, dass es gelungen ist, für das physikalische Gesamtfeld allgemeine Feldgleichungen aufzustellen, in welchen eine universelle Konstante von den Dimensionen des elektrischen Elementarquantums (oder dessen Quadrats, das durch c dividiert die Dimensionen des P l a n c kschen Wirkungsquantums hat) auftritt. Es scheint aber hierdurch noch nicht eine atomistische Struktur der Elektrizität und Materie aus der Theorie zu folgen, und deswegen wird angenommen, dass die Mittelpunkte der Elektronen und Atome singuläre Punkte sind, für welche ganz besondere Bedingungen gelten. Dann kann

die Theorie die Existenz diskreter Elementarteilchen erklären, aber die wichtige Frage, ob durch geeignete Wahl der unbestimmt gelassenen Konstanten und Bedingungen auch quantitativ richtige Resultate erhalten werden können, bleibt auf Grund der mathematischen Schwierigkeiten unbeantwortet.

Helsingfors, Mai 1915.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 29.

Über die Chlorierung des Pinens.

Von

Ossian Aschan.

(Eingereicht den 17 Mai; gedruckt den 4 Mai 1915).

Die Beobachtung, dass Chlor auf Terpentinöl sehr energisch einwirkt, ist allem Anschein nach ziemlich alt. Der bekannte Vorlesungsversuch, wobei Chlorgas aus den Terpentinöldämpfen den Wasserstoff unter Bildung von freiem Kohlenstoff sowie Entzündung vollständig beraubt, lässt die bei der Reaktion entbundene gewaltige Wärmeentwickelung hervortreten. Eine systematische Untersuchung der bei der Chlorierung stattfindenden Vorgänge bietet aus diesem Grunde viel Interesse, sie musste aber experimentell, zur Erziehung durchsichtigerer Resultate, möglichst vorsichtig geleitet werden.

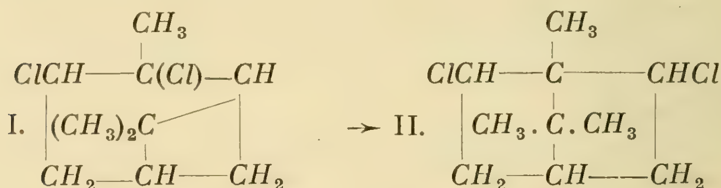
Bei der leichten Zugänglichkeit des Pinens hat es nicht an früheren Versuchen in dieser Richtung gefehlt. Deville[1]) dürfte als erster fassbare Resultate erhalten zu haben, indem er, beim Einleiten von Chlor in Terpentinöl, merkwürdiger Weise ein Substitutionsprodukt des Pinens, $C_{10}H_{12}Cl_4$, erhielt. Aus einem dem Deutschen chemischen Gesellschaft[2]) gegebenen Referate im Jahre 1877 erfahren wir ferner, dass Papasogli durch Einwirkung von Chlor

[1]) Annalen d. chemie **37**, 190 (1841).

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **10**, 84 (1877).

auf Pinenhydrochlorid bis zu anfangendem Schmelzen ein Dichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, dargestellt hat, das bei etwa 107° schmolz. Da das Ausgangsmaterial in diesem Falle der Kampferreihe angehört, gewinnt man jedoch hieraus keinen Anhaltspunkt zur Beurteilung des direkten Chlorierungsganges des Pinens. Naudin[1]) hat letztere Einwirkung bei der niedrigeren Temperatur von —15° ausgeführt. Beim Einleiten von 1 Mol. des Halogens erhielt er eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Cl_2$, die beim Erhitzen in Cymol (in 75-proc. Ausbeute) und Chlorwasserstoff hauptsächlich zerfiel.

Meine eigenen Erfahrungen stimmen mit keiner der Vorgänger überein. Die Chlorierung fand unter Abkühlen auf eine zwischen 0° und —15° liegenden Temperatur, sowie unter Anwendung *ganz trockner* Materialien statt. Unter Bezugnahme auf meiner unlängst an dieser Stelle publizierten Untersuchung[2]) über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Pinen bei niedriger Temperatur, wurde hierbei das wahre Additionsprodukt von zwei Atomen Chlor an Pinen (Formel I.) bezw. sein Umlagerungsprodukt (Formel II.) das daraus in gleicher Weise wie das gewöhnliche Pinenhydrochlorid aus dem tertiären Pinenhydrochlorid entstanden wäre, erwartet:



Das eine wie das andere Produkt beansprucht viel Interesse, besonders wenn es gelänge, die Chloratome in denselben gegen andere Gruppen auszutauschen. Auch für das Studium der Pinakolinumlagerungen, sowie des eventuellen Überganges

---

[1]) Bull. soc. chim. [2], **37**, 111 (1882).

[2]) *Om tertiär pinenhydroklorid; ett bidrag till pinakolinomlagringens teori.* Öfversigt af Finska Vet.-Soc:s Förh. Bd. LVII. Afd. A. N:o 1 (1914—1915).

des Körpers II., der als symmetrisch chloriertes Bornylchlorid hervortritt, in ein kampfenartiges Gebilde könnte die Kenntnis der beiden Produkte, falls sie entstehen würden, befördernd sein.

Es zeigte sich, dass die Chloreinwirkung, auch wenn sie durch Abkühlen gemässigt wird, in komplizierterer Weise stattfindet als im Voraus angenommen werden konnte. Im folgenden werden die bisher gewonnenen Ergebnisse der Untersuchung mitgeteilt.

1. Einwirkung von trocknen Chlor auf Pinen.

Das angewandte Pinen war frisch über Natrium destilliert und sicher wasserfrei; es stellte ein rechtsdrehendes Präparat vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +25{,}6$ dar.

In 25 g trocknes Pinen, dem als Chlorüberführer 2,5 g absoluter Äther zugegeben und das mit einer kräftigen Eis-Kochsalzmischung gekühlt worden war, wurde unter Umrühren 1 Mol. Chlor eingeleitet, das vorher erst durch Wasser, dann durch zwei Schwefelsäureflaschen und schliesslich über Phosphorpentoxyd geleitet worden war. Zur Entwickelung des Chlors wurden 12,5 g $KMnO_4$ sowie 65 ccm konz. Salzsäure angewandt. Wie zu erwarten, war die Erwärmung eine erhebliche. Die anfängliche Temperatur von —15° stieg anfangs auf 0°, kurzere Zeit sogar auf +2°, am Ende der Einwirkung war sie —8°. Letztere dauerte etwa 3 Stunden, die durch die Chloraddition erzeugte Gewichtszunahme betrug 11,05 g, statt der theoretischen von 12,3 g.

Das farblose, flüssige Produkt enthielt etwas gelösten Chlorwasserstoff. Beim Stehen über Nacht trat eine bräunliche Farbe auf. Es wurde mit Sodalösung sowie mit Wasser gewaschen und in zwei Teilen geteilt, von denen 1) der eine ohne, 2) der zweite nach Alkalizusatz mit Wasserdampf destilliert wurde. Beide gingen nur schwer über, und ein verhältnismässig erheblicher Rückstand bleib im Destilliergefässe zurück. Die mit Äther aus den Destillaten isolierten öligen Anteile siedeten bei 10—11 mm in folgender Weise:

Fraktion	Probe 1)	Probe 2)
75—85°	2,85 g	3,50 g
85—95°	4,63 »	2,22 »
95—135°	1,82 »	2,80 »

Die Destillation wurde wegen des in festen Zustande auftretenden Pinenhydrochlorids erheblich erschwert.

Bei einem *zweiten Versuch* wurden 25 g Pinen in Gegenwart von 2,5 g abs. Äther in der obiger Weise mit der aus 14,5 g $KMnO_4$ und 80 ccm konz. Salzsäure erzeugten Chlormenge behandelt, und zwar viel langsamer, so dass die Temperatur in der Flüssigkeit bei etwa —10° stehen blieb. Gewichtszunahme 13,20 g. Das mit Soda gewaschene Produkt wurde zur ganzen Menge mit Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Äther extrahiert sowie das erhaltene Extrakt (16,5 g) bei 9 mm Druck destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

71— 83°	4,14 g	
83—100°	4,10 »	(davon 3 g fest)
100—130°	6,75 »	
Rückstand	1,20 »	

Die somit gewonnenen vereinigten ersten Destillate (die grösstenteils von Pinenhydrochlorid fest waren) dieser Fraktionierungen destillierten von Neuem bei 9 mm und gingen zu einer Menge von 7 g bei 70—100° vollständig über. Die Rückstände der Wasserdampfdestillationen wurden von fest ausgeschiedenen Anteilen (0,2 bis 0,3 g), die nicht aus Pinenhydrochlorid bestanden, geschieden, und das flüssige (10,18 g) mit den Rückständen der Vakuumdestillationen vereinigt (zusammen 14,2 g). Beim Fraktionieren im Vakuum gingen unter 10 mm bei 100—135° 3,1 g und bei 135—160° 6,2 über.

In einem *dritten Versuch* wurden wieder 25 g Pinen und 2,5 g absoluter Äther mit der aus 14 g $KMnO_4$ entstandenen Chlormenge behandelt. Von dem mit Soda und Wasser gewaschenen und nachher getrockneten Produkt wurden

37 g nach mehrtägigem Stehen *direkt* im Vakuum destilliert (Druck 10 mm). Es gingen bei 75—100° 13,52 g, davon 4,77 flüssiges Produkt, sowie bei 100—140° 16,52 g über; der Rückstand wog 3,25 g. Die zweite Fraktion ergab, bei erneuter Destillation im Vakuum, bei 90—120° 4,22 g, bei 120—125° 3,27 g sowie bei 125—130° 7,47 g. Die letzte Fraktion schied eine feste Substanz (0,65 g) ab, die nicht, wie die festen Abscheidungen aus sämmtlichen ersten Fraktion, aus Pinenhydrochlorid bestand. Nach 2- bis dreimaligen Umkrystallisieren auf kochendem Alkohol, worin sie schwer löslich ist, wurden glashelle, grosse, schiefe Blätter vom Schmelzp. 173—174° erhalten.

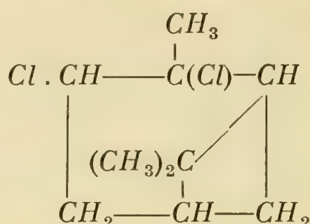
Aus den drei beschriebenen Versuchen resultierten zusammen 112,4 Rohprodukt, von dem 42 g unter 100° und 29,4 g bei 100 bis 130° im Vakuum überdestilliert worden waren.

2. *Einwirkung von Anilin auf die Produkte.*

Die bisherigen Versuche hatten eigentümlicher Weise die Bildung von viel gewöhnlichem Pinenhydrochlorid neben flüssigen direkten Chlorierungsprodukten ergeben. Nur ein einziges leichter fassbares Produkt war in dem aus den höheren Fraktionen abgeschiedenen, bei 173—174° schmelzenden Körper aufgefunden worden. Es wurde deshalb versucht, das Rohprodukt mit Anilin zu behandeln, um vielleicht unter Chlorwasserstoffabspaltung einheitlichere Verbindungen zu erhalten.

Versuch 4. 50 g mit 2,5 g absol. Äther versetztes Pinen wurden wie oben mit der aus 28 g $KMnO_4$ und 180 ccm konz. Salzsäure erhältlichen Chlormenge behandelt, wobei die Reaktion 4¾ Stunden dauerte. Gewichtszunahme 24,35 g. Sofort nach beendigter Chlorierung wurde das etwas rauchende Produkt in 65 g Anilin (Temp. + 17°) gegossen. Die Temperatur erhöhte sich sofort und war 20—25 Min. nach dem Vermischen +42°; sie war also um 25° gestiegen. Die Wärmeentwickelung beruhte meiner Ansicht nach nicht etwa auf dem Gehalt des Produktes an freiem Chlorwasserstoff,

sondern musste irgend eine andere Ursache gehabt haben. Da sie in mancher Hinsicht an der gleichen Erscheinung bei der Umlagerung des tertiären Pinenhydrochlorids in das gewöhnliche erinnerte, so geht man kaum fehl wenn man annimmt, dass hierbei die Umlagerung eines primär gebildeten ersten Anlagerungsproduktes von Chlor an Pinen stattfindet. Die Struktur dieses unbeständigen Umlagerungsproduktes könnte das (S. 2) vorerwähnte wahre Pinendichlorid darstellen:



Nach dem Erkalten war etwas Anilinsalz abgeschieden. Das Produkt wurde in zwei Teilen geteilt, und nach 12-stündigen Stehen die eine Hälfte 1) sofort, die zweite 2) erst nach 3-stündigen Erhitzen im Wasserbade, mit Wasserdampf destilliert, nachdem beide erst mit Wasser und dann mit Eisessig zum Auflösen des Anilins behandelt worden waren. Aus dem ersten Portion wurden 27 g, aus dem zweiten 22,1 g vom öligen Wasserdampf-Destillat erhalten, die in folgender Weise im 10 mm Vakuum destillierten:

Probe 1)			Probe 2)	
65—75°	12,7 g	(noch anilinhaltig)	Unter 85°	7,31 g
75—95°	5,2 »		85—110°	7,53 »

Sonst wurden die Produkte nicht weiter behandelt. Aus den Versuchen liess sich jedoch schliessen, *dass das Anilin wenigstens keine grössere Chlorwasserstoff-Mengen eliminierte.*

Versuch 5. Um die unerklärliche Bildung der grossen Menge von Pinenhydrochlorid möglichst zu vermeiden, wurde dieser Versuch ohne Äther sowie unter Leiten des Chlors an die Oberfläche des Pinens statt durch dasselbe ausgeführt. 25 g Pinen wurden in dieser Weise mit Chlor

aus 14 g $KMnO_4$ und 100 ccm konz. Salzsäure während 5 Stunden behandelt. Die Zunahme betrug 11,65 g. Das Produkt hatte bei der Herausnahme aus der Kältemischung die Farbe des Chlors, die jedoch bald verschwand. Es wurde direkt im Vakuum destilliert, wobei zunächst etwas Gas entbunden wurde. Bei 75 bis 95° (Druck 9 mm) gingen 8,68 g (fast völlig fest), bei 95—115° 9,90 g (grösstenteils flüssig), sowie bei 115—135° 11,43 g (flüssig) über.

Drei weitere Versuche 6), 7) und 8) wurden mit je 50 g Pinen wie der Versuch 5) ausgeführt, und die Produkte direkt im Vakuum destilliert. Die erhaltenen Fraktionen dieser sowie der übrigen Versuche mit Ausnahme des Versuchs 4), worin Anilin zur Verwendung gekommen war, wurden vereinigt. Zu denselben waren 250 g Pinen angewandt worden; das Gesamtgewicht aller Rohprodukte der Chlorierung betrug 366 g. Daraus waren als unter 100° siedend 155 g, sowie als bei 100—130° (100—140°) siedend 127 g erhalten worden.

Als das feste Produkt aus den unter 100° siedenden Fraktionen möglichst genau entfernt wurde, blieben 74 g flüssiger Produkte zurück. *Das Feste sämmtlicher unter 100° siedender Rohprodukte bestand ausschliesslich aus Pinenhydrochlorid.* Beim Umkrystallisieren aus siedenden Alkohol (90 %), worin es sich als in der Kälte schwer löslich zeigte, wurden nämlich die bekannten klebrigen Krystallaggregate von dem bekannten Geruch sowie dem Schmelzp. 125—126° erhalten, so dass kein Zweifel darüber besteht, dass Pinenhydrochlorid in beträchtlicher Menge bei der Chlorierung des Pinens entsteht. Die isolierte Menge betrug 81 g auf 250 g Pinen, jedoch bleiben weitere, wahrscheinlich nicht unbeträchtliche Mengen in den flüssigen Anteilen aufgelöst.

Die oben genannten flüssigen Anteile (74 g) aus den unter 100° siedenden Fraktionen sowie die über 100° übergegangenen Anteile (127 g) wurden nunmehr viermal im Vakuum systematisch fraktioniert. Dabei ist zu bemerken, einerseits,

dass immer neue Pinenhydrochloridmengen aus den unter 100° siedenden, und andererseits, dass das bei 173—174° schmelzende Produkt aus den bei 125—135° übergehenden Fraktionen abgeschieden und entfernt wurden. Die nach dem vierten Destillation (Druck 9—10 mm) restierenden Mengen sind nachstehend verzeichnet.

	Fraktion	Menge		Fraktion	Menge
1.	56—68°	3,97 g	9.	100—110°	10,03 g
2.	68—71°	3,08 »	10.	110—115°	10,46 »
3.	71—72°	9,95 »	11.	115—120°	14,52 »
4.	72—76°	10,77 »	12.	120—125°	38,31 »
5.	76—76,5°	9,58 »	13.	125—130°	10,80 »
6.	76,5—80°	2,93 »	14.	130—140°	8,56 »
7.	80—90°	3,24 »	15.	Rückstand über 140°	9,85 »
8.	90—100°	3,17 »			

Aus den drei früheren Destillationen waren als über 140° siedend etwa 47 g erhalten worden: diese Produkte betrugen also zusammen mit dem obigen Rückstand, 9,85 g, etwa 57 g. Diese höher siedenden Anteile stellen *die Polychloride* dar, die der Chlorierung entstammen. Der Siedepunkt dieser flüssigen Körper liegt bei 10 mm Druck hauptsächlich zwischen 140 und 185°.

Wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, ist der Gang der Chlorierung des Pinens sehr kompliziert. Um einen Einblick darin zu erhalten, wurden folgende Chlorbestimmungen nach Carius gemacht:

1) *Fraktion 71—72°* bei 10 mm;

Substanz 0,2138 g; $AgCl$ 0,1257 g: Cl 14,54 %
» 0,2957 » » 0,1736 » » 14,52 »
Für $C_{10}H_{17}Cl$ berechnet sich Cl 20,58 »
» $C_{10}H_{15}Cl$ » » » 20,82 »

Die analysierte Fraktion entfärbte Kaliumpermanganat und dürfte daher entweder eine Substanz $C_{10}H_{15}Cl$, die dann durch HCl-Abspaltung aus zunächst gebildeten $C_{10}H_{16}Cl_2$

entstanden wäre, oder Pinenhydrochlorid, mit einem Terpen gemischt enthalten. Die Analysen zeigen in der Tat, dass die Fraktion 71—72 bei 10 mm auch einen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich unverändertes Pinen oder irgend ein Umlagerungsprodukt desselben enthält. Bei weiterer Vakuumdestillation wurde sie fernerhin in Pinenhydrochlorid und einen Kohlenwasserstoff zerlegt.

2) *Die flüssige Fraktion 120—125* (10 mm); die Analyse wurde schon mit der betreffenden Fraktion ausgeführt, die der dritten Vakuumdestillation entstammte. 0,1938 g Substanz gaben 0,2391 g $AgCl$ oder Cl=30,52 %. Für ein Dichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ berechnet sich Cl=34,25 %. Die untersuchte Fraktion bestand also aus etwa 90 % Dichlorid, dem noch etwas Monochlorid beigemengt war. Sie war Permanganat-beständig.

3) Die aus den Fraktionen 120—135 bei 10 mm abgeschiedene feste, bei 173—174 schmelzende Substanz, die nicht mit Permanganat reagierte, erwies sich als ein Dichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, das einem Chlorgehalt von 34,25 % entspricht: 0,1204 g gaben 0,1665 g $AgCl$ oder Cl=34,22 % (vergl. S. 5).

Da dieses *feste Dichlorid*, das ich *Pinendichlorid* nennen möchte, aus den um 130° bei 10 mm siedenden Fraktionen in grösster Menge abgeschieden wurde, so dürfte es etwa diesen Siedepunkt unter 10 mm Druck besitzen. In Allem wurde von dem bei 173—174° schmelzenden Körper etwa 20 g erhalten. Dem entspricht diejenige Ausbeute an Pinendibromid (Schmp. 169—170°), die Wallach[1]) bei der Einwirkung von 2 Atomen trocknem Brom auf wasserfreies Pinen erhielt, und von dem er sagt, dass »die Gesamtausbeute bisher doch nicht höher als etwa 7 % vom angewandten Terpentinöl gebracht werden konnte.»

Der von Wallach beobachtete Vorgang verläuft offenbar ebenso kompliziert wie die von uns studierte Chlorierung. Er liess zwei Atome Brom auf in Tetrachlorkohlenstoff aufgelöstes Pinen einwirken, und als er das Produkt nach Entfernung des Lösungsmittels mit alkoholischem Kali kochte, so erhielt er wesentlich zwei Reaktionsprodukte, nämlich

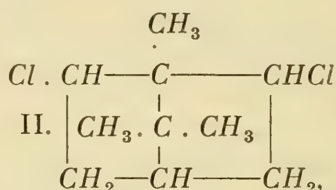
---

[1]) Annalen d. Chemie **264**, 1 (1891).

ein in Vakuum bei 80—140° siedendes Öl und das erwähnte feste Dibromid. Das Öl lieferte, mit Anilin gekocht, reichlich Kampfen, das seine Entstehung offenbar dem beim Bromieren gebildeten Hydrobromid des Pinens verdankt. Das Pinenhydrobromid wurde indes nicht isoliert.

Das von mir erhaltene Dichlorid ist also allem Anschein nach die dem festen Dibromid von Wallach analoge Chlorverbindung. In unserem Falle gelang es ausserdem, wie erwähnt, das Pinenhydrochlorid in grosser Menge zu isolieren.

Was die Konstitution des Dichlorids betrifft, so erscheint die eingangs angegebene Strukturformel



wodurch seine Entstehung durch Umlagerung eines anfangs normal gebildeten unbeständigen Dichlor-Additionsproduktes ohne Schwierigkeit erklärt wird (S. 2), recht plausibel. Die Umlagerung entspricht dann der Bildung des gewöhnlichen Pinenhydrochlorids aus dem zuerst entstehenden, unbeständigen tertiären Pinenhydrochlorid [1]). Inwieweit die obige Konstitution richtig ist, wird aus weiteren Versuchen hervorgehen. Anilin wirkt beim Kochen auf das Dichlorid nicht ein, was mit der Annahme über die Struktur völlig vereinbar ist, dass ja auch das gewöhnliche Pinenhydrochlorid, das der Annahme nach ganz ähnlich gebaut ist, von Anilin nur sehr langsam affiziert wird.

Die aus Alkohol schön ausgeschiedenen, wasserhellen, bis 0,8 m langen bezw. breiten körnig tafeligen Krystalle des Pinendichlorids wurden von Herrn Magister M. Brofeldt gemessen. Er teilt darüber folgendes mit:

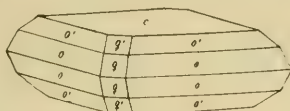
---

[1]) Öfversigt af Finska Vet.-Soc:s Förhandl. Bd. LVII, Afd. A. N:o 1. (1914—1915).

Pinendichlorid (Fig. 1).

»Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}8587 : 1 : 1{,}9320$

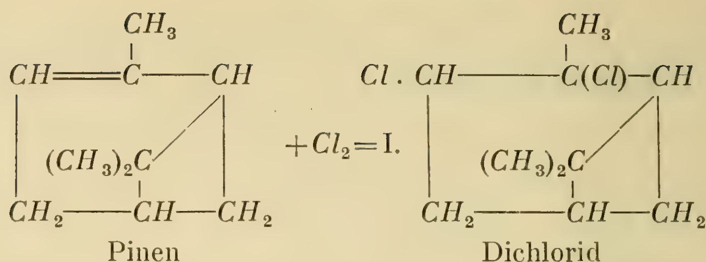


Die nach c dick tafeligen Krystalle sind Kombinationen von *c* {001}, *o* {111}, *o'* {113}, *q* {101} und *q'* {102}. An einem Krystalle wurde die Fläche 011 beobachtet.

	Berechnet	Beobachtet
$c : o' = (001) : (113)$	$= 135° 17\frac{1}{2}'$	135° 17′
$c : q' = (001) : (102)$	$= 131° 38'$	131° 39′
$c : q = (001) : (011)$	$= 117° 21'$	117° 23′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	= —	103° 45′ *
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	= —	88° 04′ *
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	$= 142° 47'$	142° 46′
$o : q = (111) : (101)$	$= 141° 52\frac{1}{2}'$	141° 53′
$o : q = (111) : (011)$	$= 134° 02'$	134° 01′
$o' : o = (113) : (111)$	$= 153° 19'$	153° 17′
$o' : o' = (113) : (1\bar{1}3)$	$= 115° 29'$	115° 27′
$o' : o' = (113) : (\bar{1}13)$	$= 125° 27'$	125° 29′
$q' : q = (102) : (101)$	$= 162° 20'$	162° 21′
$q : q = (101) : (10\bar{1})$	$= 132° 04'$	132° 06′

Keine deutliche Spaltbarkeit. Doppelbrechung positiv. Ebene der optischen Axen *c* {001}. 1. Mittellinie Axe *a*. Axenwinkel 2 E = 81° 54′ für gewönliches Licht; die Dispersion der optischen Axen ist so gering, dass sie nicht zu bestimmen ist.»

In dem zweiten, unter 10 mm Druck bei etwa 120—125° siedenden, flüssigen Dichlorid wurde anfangs das eingangs mit I. formulierte, erste Additionsprodukt des Pinens vermutet, das nach folgender Gleichung entstehen würde:



Pinen Dichlorid

Das Verhalten des Körpers spricht indes gegen diese Annahme. Erstens wird es beim Erhitzen nicht umgelagert, was jedoch bei der angegeben Struktur zu erwarten wäre, und zweitens wirkt auch Anilin nicht bei höherer Temperatur darauf ein. Er kann also nicht das Produkt sein, welches beim Vermischen mit Anilin die beträchtliche Temperaturerhöhung der Mischung hervorruft. Vielmehr dürfte er, wie auch das obige feste Dichlorid, ein Umlagerungsprodukt darstellen.

2 g des flüssigen Chlorids wurden während 6 Stunden im Einschlussrohr auf 150° erhitzt. Beim Öffnen enthielt das Rohr eine kleine Menge Chlorwasserstoff. Als der Inhalt nachher unter 10 mm destilliert wurde, gingen vor 100° nur einige Tropfen über, die nach Terpinolen rochen. Die grösste Menge destillierte wieder etwas über 120°, und das Destillat verblieb wie vorher völlig flüssig. Das Ausgangsmaterial war also grösstenteils unverändert. Ähnliches wurde gefunden, als 5 g des flüssigen Dichlorid mit 10 g Anilin 6 Stunden lang im Paraffinbad gekocht wurde. Als das Produkt nach Versetzen mit Eisessig mit Wasserdampf überdestilliert und das Destillat in Äther aufgenommen sowie destilliert wurde, so ging bei 60—70° (10 mm) eine Menge von etwa 1 g über, die dem Geruch nach aus Anilin bestand, während die Hauptmenge unter 10 mm bei 115—130° destillierte. Letztere blieb flüssig und bestand aus dem Ausgangsmaterial. Eine Chlorwasserstoffabspaltung schien nicht eingetreten zu sein.

Irgend eine bestimmte Ansicht über die Struktur des öligen Dichlorids lassen die ausgeführten Versuche nicht zu, doch spricht die flüssige konsistenz für die Annahme, dass

ein Gemenge vorliegt. Die Bildung sowohl eines Stereomeren zu dem festen Dichlorid, falls es die obige Formel II. besitzt, wie auch eines Strukturisomeren, die sich aus der β-Form des Pinens (dem Nopinen) herleiten könnte, ist nicht ausgeschlossen.

Anhang: Über Chlorierungsprodukte des Pinenhydrochlorids.

Die Versuche zielten auf die Bildung der oben beschriebenen Dichloride hin, die nach obigen Versuchen bei der direkten Chlorierung von Pinen erhalten worden waren und die wegen ihrer Beständigkeit bei der Anilinwirkung vielleicht das unter Umlagerung entstandene, in dem Pinenhydrochlorid vorhandene Skelett enthalten könnten.

Vorversuche hatten gezeigt, dass Einleiten von Chlor in geschmolzenes Pinenhydrochlorid in eine heftige Reaktion resultierte, wobei Verkohlen eintrat. Dasselbe fand auch statt, wenn man Antimonpentachlorid zu derselben Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur zufügte.

Als 15 g Pinenhydrochlorid in 10 g Tetrachlormetan gelöst und trocknes Chlor während $2\frac{1}{2}$ Stunden eingeleitet wurde, fand die Reaktion zwar unter Selbsterwärmung aber ruhiger statt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde das feste Produkt zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 135°, und nach dem Vermischen mit Pinenhydrochlorid schmolz die Probe schon bei 100—110°. Die aus der Mutterlauge zurückgewonnene Substanz schmolz bei 127—128°.

Die Chlorbestimmung des bei 135° schmelzenden Körpers ergab:

0,2294 g gaben 0,4409 g $AgCl$; Cl 47,98 %.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2$:	für $C_{10}H_{15}Cl_3$:	für $C_{10}H_{14}Cl_4$:
Cl 34,25 %	44,08 %	51,50 %

Der folgende Versuch wurde in Chloroformlösung ausgeführt, wobei ein bei 126° schmelzendes Produkt entstand.

Es wurde dann in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und Chlor eingeleitet, bis die Aufnahme des Gases nach längerer Zeit nur mit merklicher Schwierigkeit erfolgte. Die aus Alkohol einmal umkrystallisierte Substanz schmolz bei 150—152°. Analyse:

0,1854 g Substanz gaben 0,3700 g $AgCl$, entsprechend Cl 49,40.
Berechnet für $C_{10}H_{14}Cl_4$: Cl 51,50 %.

Bei einem dritten Versuch wurden 30 g Pinenhydrochlorid in ebensoviel Tetrachlormethan gelöst und Chlor eingeleitet, bis etwas mehr als die für die Substitution eines Wasserstoffatomes berechnete Gewichtszunahme erzielt worden war. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden Krystalle erhalten, die bei 130° schmolzen. Analyse:

0,2045 g Substanz gab 0,3601 g $AgCl$, entsprechend Cl 42,88 %.
Berechnet für $C_{10}H_{15}Cl_3$ Cl 44,08 %.

Die Mutterlauge enthielt niedriger, bei 100—110° schmelzende Produkte, die auch das Ausgangsmaterial enthielten.

Die obigen vorläufigen Versuche zeigten die Leichtigkeit an, mit dem eine weitere Chlorierung des Pinenhydrochlorids bis auf eine Substitution von vier Wasserstoffatomen stattfindet. Ein nach den Arbeiten von Papasogli[1]) zu erwartendes Dichlorid konnte nicht erhalten werden.

Die von uns erhaltenen Produkte stellten völlig weisse, an Pinenhydrochlorid riechende, feste Körper dar.

---

[1]) Berichte d. d. chem.-Ges. **10**, 84 (1877).

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 30.

Chromosomenstudien an Mischlingen.

II. Die Spermatogenese des Bastards Dicranura erminea ♀ × D. vinula ♂.

Von

HARRY FEDERLEY,

Helsingfors.

(Vorgelegt am 17. Mai 1915.)

Einleitung.

Bei meinen früheren Untersuchungen über die Spermatogenese einer Anzahl Schmetterlingsbastarde konnte ich feststellen, dass die Affinität zwischen den *artfremden Chromosomengarnituren* in der Regel sehr gering ist. Entweder kommt überhaupt keine Konjugation zustande oder nur ganz vereinzelte Chromosomen konjugieren miteinander.

Dagegen scheint die Affinität der *rassefremden Chromosomen* bei den Rassenmischlingen — nach den wenigen bis jetzt bekannten Fällen zu urteilen — weit grösser zu sein. Sie verhält sich aber bei den untersuchten Rassenkreuzungen sehr ungleich und sie zeigt sogar grosse Fluktuationen in den verschiedenen Zellen desselben Mischlingsindividuums. Bei dem Mischling *Smerinthus populi* L. var. *austauti* Staud. ♀ × *populi* L. ♂ konjugierten beispielsweise in sehr zahlreichen Spermatozyten alle 28 Chromosomen der beiden Eltern mit einander, aber in ebenso vielen Zellen gingen nur 27 Chromosomen die Konjugation ein, und in einer geringen Anzahl

war dies der Fall nur mit 23—26 Paaren. Während also die Chromosomen sich in einigen Zellen ganz wie bei den Eltern verhielten und alle normal konjugierten, bewahrten sie dagegen in anderen in einer Anzahl von 1—5 ihre Selbständigkeit und gingen keine Verbindung mit dem rassefremden Partner ein. Hierdurch wurde die Chromosomenzahl bis auf 29—33 gesteigert.

Parallel mit diesem in der Mischlingsspermatogenese sozusagen normalen und typischen Vorgang bei der Reifung der Spermatozyten findet aber noch ein anderer statt, der einen mehr oder weniger pathologischen Charakter trägt und dem eben beschriebenen gewissermassen, wenn auch nur scheinbar entgegengesetzt ist. Die Chromosomen, die keine Affinität zu einander zeigen, können nämlich trotzdem in gewissen, meistens alle in einer Zyste liegenden Zellen mit einander verschmelzen. Hierdurch erhält das sonst so typisch karyokinetische Bild der Reifungsteilungen das Gepräge einer Amitose. Solche Pseudoamitosen kommen am häufigsten gerade in denjenigen Mischlingstestes vor, deren paternelle und maternelle Chromosomen gar keine oder nur geringe Affinität zu einander haben, wie z. B. bei den von mir untersuchten *Pygæra*-Bastarden. Aber auch bei einem Rassenmischling *Smerinthus ocellata* L. ♀ × *Sm. ocellata* var. *planus* Wlk ♂, dessen rassefremde Chromosomen in recht grosser Anzahl mit einander konjugierten, fand ich Bilder der Reifungsteilungen, die sehr stark an den amitotischen Teilungstypus erinnerten.

Es trifft aber auch ein, dass man unter den äusserlich normalen karyokinetischen Teilungsfiguren solche entdeckt, die unter den Chromosomen von gewöhnlicher Grösse einige von einem übernormalen Masse aufweisen. Hier liegt der Verdacht nahe, dass nicht alle Chromosomen denjenigen Bedingungen ausgesetzt worden sind, die das Zusammenfliessen der chromatischen Substanz veranlassen, und dass demzufolge die Verschmelzung nur zwischen vereinzelten Chromosomen stattgefunden hat. Einen solchen Fall glaubte ich (1914) bei dem eben erwähnten Rassenmischling *Smer. ocellata* × var. *planus* entdeckt zu haben, konnte ihn aber

nicht mit voller Sicherheit feststellen. Die sehr wechselnde haploide Chromosomenzahl 36—49 liess jedenfalls eine solche Vermutung als gut begründet erscheinen, denn so grosse Fluktuationen in der Konjugation der rassefremden Chromosomen konnte man kaum erwarten.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war also, in erster Linie einwandfrei festzustellen, dass die fast vollständig fehlende Affinität zwischen den artfremden Chromosomen eines Bastards kein Hindernis für eine gleichzeitig stattfindende Verschmelzung einiger Chromosomen ist. Weiter sollte gezeigt werden, dass dieses Zusammenfliessen der Chromosomen oder vielleicht nur der chromatischen Substanz (Chromatolyse) nichts mit der, bei reinen Arten stets vorkommenden Konjugation der Chromosomen oder Bildung der Tetraden, gemeinsam hat, obgleich beide Prozesse gleichzeitig und nebeneinander in derselben Zelle vorkommen können und in vielen Fällen sogar eine grosse äussere Ähnlichkeit haben.

Dass diese äussere Ähnlichkeit zwischen den beiden dennoch so grundverschiedenen Prozessen, bei der Beurteilung der Reifungsvorgänge in den Gametozyten von Mischlingen grosse Schwierigkeiten veranlasst, brauche ich wohl kaum hervorzuheben. In einzelnen Fällen wird es sogar, wie wir sahen, unmöglich zu entscheiden, ob die gefärbten Körperchen einer Mischlingsspermatozyte konjugierte Chromosomen darstellen, oder ob sie solche nur vortäuschen, in Wirklichkeit aber zusammengeflossene Chromatinklumpen sind. In der Regel wird man jedoch durch ein eingehendes vergleichendes Studium der Präparate eine ziemlich klare Vorstellung von dem allgemeinen Verlauf der Gametogenese gewinnen können.

Material.

Derjenige Bastard, der mir am besten geeignet scheint die äussere Ähnlichkeit und die gleichzeitige Wesensungleichheit zwischen der normalen Konjugation der maternellen und paternellen Chromosomen einerseits und dem patholo-

gischen Zusammenfliessen der chromatischen Substanz andererseits zu demonstrieren, ist der Mischling zwischen den beiden europäischen Gabelschwänzen *Dicranura erminea* Esp. und *D. vinula* L. Diese beiden Schmetterlingsarten stehen einander in systematischer Hinsicht recht nahe. So sind die Raupen und Puppen einander dermassen ähnlich, dass sie nach den, in den üblichen lepidopterologischen Handbüchern angegebenen, Merkmalen, — die übrigens nicht stichhaltig sind, — unmöglich zu unterscheiden sind. Dagegen sind die Imagines recht verschieden, und die Eier zeigen so grosse und wichtige Differenzen, dass die beiden Arten, wenn das System der Lepidopteren sich auf den Eiern basieren würde, niemals in derselben Gattung, kaum in einer Familie Platz gefunden hätten.

Serisié dürfte wohl der erste sein, der die Bastardierung zwischen den Arten ausführte und die Entwicklungsstadien des Bastards beschrieb. Seine Angaben sind von Guillemot veröffentlicht. Später haben auch andere Entomologen unseren Bastard gezüchtet. Da die Vererbungsweise der einzelnen Merkmale für unsere Frage kein Interesse hat, begnüge ich mich mit diesem kurzen Hinweis.

Mein Material erhielt ich von Herrn Kurt John in Grossdeuben bei Leipzig, der mir die reinen Arten im Puppenstadium und die von *vinula*-Samenzellen befruchteten *erminea*-Eier lieferte. Die *vinula*-Puppen stammten aus Böhmen, die *erminea*-Individuen aus Sachsen. Die Bastardierung wurde von Herrn John ausgeführt; leider war die Provenienz der Eltern nicht festzustellen. Die Aufzucht der Raupen unternahm ich selber, wobei ich mich von der Bastardnatur der Tiere überzeugen konnte, die bei den Imagines klar hervortrat.

Die erwachsenen Raupen enthalten noch keine Reifungsteilungen in ihren paariger Testes. Erst im Anfang des Puppenstadiums, nach dem die beiden Testes zusammengewachsen sind, kann man die für unsere Untersuchung nötigen Stadien in der Spermatogenese finden. Es erwies sich am günstigsten die Puppen im Spätherbst ins Zimmer zu bringen und, nachdem sie ungefähr eine Woche einer

Wärme von ca. 18° C ausgesetzt waren, zu fixieren. *Vinula* scheint in der Spermatogenese *erminea* voranzueilen; der Bastard dürfte in dieser Beziehung, wie in den meisten anderen, intermediär sein.

Alle Testes sowohl der Elternarten als des Bastards wurden so ähnlich wie möglich behandelt. Für die Fixierung wurde das Gemisch von Carnoy, für die Färbung das Eisenalaunhämatoxylin nach Heidenhain und Thiazinrot benutzt.

Die Spermatogenese.

Die *Dicranura*-Arten gehören zu denjenigen Lepidopteren, die sowohl *eupyrene* als *apyrene Spermien* besitzen. In der folgenden Beschreibung wird nur die Entwicklung der eupyrenen Spermien, soweit sie für unsere Frage Interesse hat, berücksichtigt. Die apyrene Spermatogenese hat dagegen für die vorliegende Untersuchung keine Bedeutung.

Die Spermatogenese gestaltet sich bei den *Dicranura*-Arten in mancher Hinsicht weit klarer als bei den von mir früher untersuchten Lepidopteren. Fast alle Phasen sind sehr deutlich; die Chromosomen sind verhältnismässig gross und ihre Anzahl, besonders bei *vinula*, im Vergleich mit anderen Lepidopteren relativ klein; die Reifungsteilungen sind äusserst klar, weil die Chromosomen nicht zusammengedrängt sind, sondern ziemlich weit entfernt von einander und dazu noch alle in einer Ebene in der Platte liegen. Das Zählen der Chromosomen bietet demzufolge auch weit geringere Schwierigkeiten als sonst, und die grosse Anzahl günstiger Platten erlaubt die Feststellung der Chromosomenzahl in sehr zahlreichen Zellen.

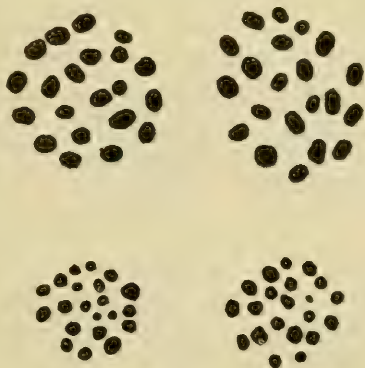


Fig. 1. *Dicranura vinula*. Aequatorialplatten der ersten und zweiten Reifungsteilung.

Dicranura vinula L.

Wie dies bei den Lepidopteren meistens der Fall ist, kann die diploide Chromosomenzahl nicht mit voller Exaktheit ermittelt werden. In den Spermatogonien liegen die zwar recht grossen Chromosomen in der Regel so dicht, dass sie einander berühren und sogar bedecken, und da sie noch dazu nicht scharf begrenzt sind, ist das exakte Feststellen der Chromosomenzahl mit grossen Schwierigkeiten verbunden; in einzelnen Zellen konnte zwar die doppelte haploide Chromosomenzahl annähernd gezählt werden, aber ganz klare und einwandfreie Fälle habe ich nicht finden können.

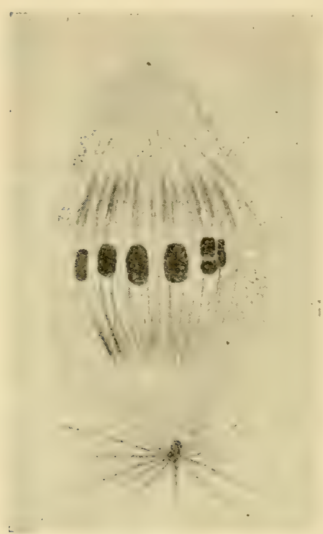


Fig. 2. *Dicranura vinula*. Erste Reifungsteilung.

Das Synapsis-Stadium ist sehr deutlich und in der Postsynapsis treten scharfe stäbchenförmige Chromosomen auf, die aber niemals ein eigentliches Spirem, sondern freie Fäden bilden. Nirgends konnte ich die geringste Andeutung von Doppelfäden entdecken, die für eine stattgefundene Parasyndese gesprochen hätten. Der schwierigen Frage von der Konjugationsweise habe ich übrigens bei dieser Untersuchung nur wenig Zeit gewidmet, da ja meine Aufgabe eine andere war. Ich gehe also direkt zu den Reifungsteilungen über.

Schon in der Prophase der ersten Reifungsteilung findet man die Konjugation der Chromosomen vollendet, indem jetzt die haploide Zahl festgestellt werden kann. Im Vorübergehen möchte ich bemerken, dass die Zentrosomen in diesem Stadium sehr gross und schön sind. Sie zeigen ausserdem nicht nur die beiden von M e v e s entdeckten geisselförmigen Gebilde, die frei in das Lumen der Zyste hinein-

ragen, sondern einen ganzen Pinsel solcher Fäden, die eine direkte Fortsetzung der Strahlen der Astrosphäre darstellen und sich ausserhalb der Zellen erstrecken. Es scheint also, als ob die Strahlung kein durch Diffusionströmmungen hervorgerufenes Bild, sondern ein aus feinen Fibrillen zusammengesetztes Gebilde darstellte. Hierüber sowie über die ganz abweichenden Teilungsvorgänge bei den apyrenen Spermatozyten und ihren Zentrosomen hoffe ich später in anderem Zusammenhange eingehender berichten zu können.

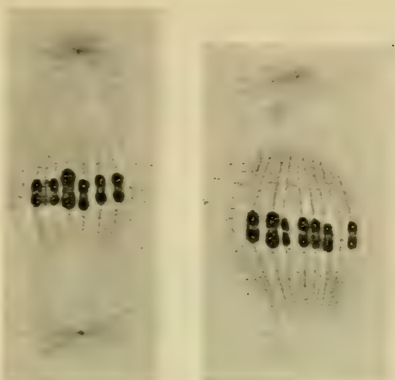


Fig. 3. *Dicr. vinula.* Zweite Reifungsteilung.

Die Metaphase ist offenbar von langer Dauer; die Kernspindeln zeigen einen sehr schönen und regelmässigen Bau, wovon die Figuren 1 und 2 uns überzeugen. Die in einer Ebene liegenden Chromosomen sind ausnahmslos 21, welche Zahl ich in mehr als 50 Zellen feststellen konnte. Hierbei wurden lauter solche Platten beachtet, deren Chromosomen alle in einem Schnitt liegen. Die Form der Chromosomen ist die übliche etwas längliche; ihre Grösse übertrifft dagegen erheblich diejenige der verwandten Gattungen *Cerura*, *Notodonta* und *Pygæra*. Auch die Teilung selbst kann in allen ihren Phasen sehr schön verfolgt werden. In der Anaphase sind die einzelnen Chromosomen meistens noch recht deutlich, wogegen sie sich in der Telophase verklumpen um in

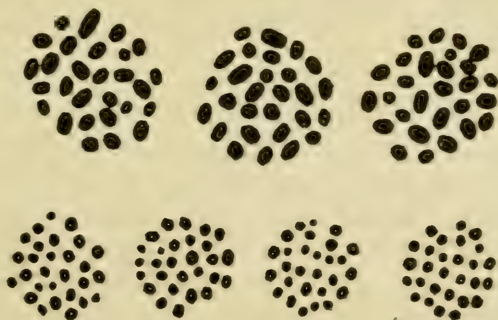


Fig. 4. *Dicr. erminea.* Aequatorialplatten der ersten und zweiten Reifungsteilung.

der Interkinese wieder sehr schön individualisiert aufzutreten.

Die zweite Reifungsteilung (Fig. 3) erfolgt äusserlich ganz wie die erste, nur sind die Chromosomen jetzt halb so gross wie in der ersten Teilung. (Vgl. die Platten der Fig. 1 und die Figuren 2 und 3).



Fig 5. *Dicr. erminea.*
Erste Reifungsteilung.



Fig. 6. *Dicr. erminea.*
Zweite Reifungsteilung.

Die Metamorphose der Spermatiden in Spermatozoen geschieht in der Hauptsache wie bei den *Pygaera*-Arten und bietet für unsere Zwecke wenig von Interesse.

Dicranura erminea Esp.

In ihren Hauptzügen verläuft die Spermatogenese hier wie bei *vinula*. Die Grösse der Zellen ist eine geringere und die Chromosomenzahl eine grössere, aber trotzdem liegen die Verhältnisse besonders bei den Reifungsteilungen auch hier sehr klar. Die Fig. 4 zeigt uns die Aequatorialplatten beider Teilungen; wir können uns davon überzeugen, dass die haploide Zahl 28 ist; diese Anzahl wurde von mir in ca 50 Platten

sicher gezählt. In der Fig. 5 kommen die winkelförmigen Zentriolen mit ihren Plasmageisseln sehr schön zum Vorschein. Fig. 6 stellt die zweite Reifungsteilung in Seitenansicht dar.

Dicranura erminea ♀ × *vinula* ♂.

Der Hoden des Bastards ist vollständig normal gebaut, wie dies auch mit dem übrigen Körper des Bastards der Fall ist. Die artfremden Chromosomengarnituren vertragen sich also in den somatischen Zellen ganz vorzüglich und üben keinen schädlichen Einfluss aufeinander aus. Bei der Aufzucht der Raupen hatte ich keine Verluste zu verzeichnen, und die Verpuppung erfolgte völlig normal. Ein grosser Teil, bedeutend über drei Viertel der Puppen, überwintert zum zweiten Mal, wie dies auch häufig mit den *vinula*-Puppen, wenigstens in Finland der Fall ist.

Ebenso wie die somatischen Zellen des Bastards einen durchaus normalen Eindruck machen, tun es auch die Keimzellen, solange sie noch die diploide Chromosomenzahl enthalten. Wir finden demgemäss auch lauter normale Spermatogonien, die sich ganz wie bei den Elternarten teilen. Bei der Schwierigkeit die Anzahl der Chromosomen exakt festzustellen habe ich mir nicht die Mühe gegeben die Spermatogonienplatten zu studieren. Ich zweifle aber nicht daran, dass sie $28+21=49$ Chromosomen besitzen.

Wie bei allen von mir früher untersuchten Bastarden treten auch bei dem jetzt vorliegenden die durch die Hybridisation hervorgerufenen Störungen erst in demjenigen Moment der Spermatogenese auf, wenn unter normalen Verhältnissen die homologen paternellen und maternellen Chromosomen sich darauf vorbereiten die Konjugation miteinander einzugehen. Die Synapsis im engeren Sinne, die Synizesis, macht noch ganz denselben Eindruck wie bei den reinen Eltern. Aber in der Postsynapsis sind die Chromosomschleifen in der Regel dünner als bei den Elternarten, und ihre Zahl scheint nach einer approximativen Schätzung auch grösser zu sein. In diesem Verhalten könnte man also einen

Beweis dafür sehen, dass bei den reinen Arten dennoch eine Parallelkonjugation stattfindet, obgleich sie in den Schnittpräparaten nicht sichtbar ist.

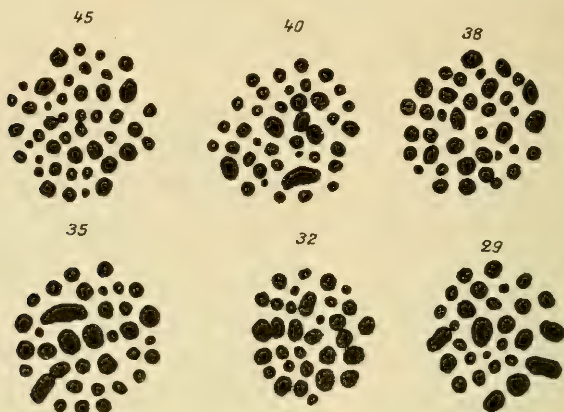


Fig. 7. *Dicr. erminea* × *vinula*. Aequatorialplatten der ersten Reifungsteilung.

In der Prophase der ersten Reifungsteilung kommen die ersten vollkommen deutlichen Anomalien zum Vorschein, und in dieser Phase ist bei den reinen Arten die Konjugation zweifelsohne vollendet. Während also die Chromosomen in der normalen Diakinese semmelförmig oder länglich oval sind, nehmen sie bei dem Bastard in diesem Stadium eine sehr verschiedene Gestalt an, und auch die Grösse ist eine sehr verschiedene. Neben normalen semmelförmigen Chromosomen, die allerdings ziemlich selten sind, kommen zahlreiche kleine runde und einzelne lang ausgezogene, wurmförmige vor.

Diese Anomalien gewinnen noch an Deutlichkeit in der Metaphase, wo die Chromosomenverhältnisse ja überhaupt in der Regel am klarsten sind. Betrachten wir zunächst die in der Fig. 7 abgebildeten Aequatorialplatten und vergleichen wir sie mit den auf den Figuren 1 und 4 abgebildeten entsprechenden Platten der Elternarten, so fällt erstens die vergrösserte Anzahl und zweitens die geringere Grösse der Mehrzahl der Chromosomen auf. Am meisten springen diese Veränderungen in der Platte mit 45 Chromosomen in die

Augen. Von diesen 45 erreichen nur ganz wenige die Grösse der bivalenten Chromosomen der Eltern, wogegen die allermeisten eine sehr grosse Übereinstimmung mit den univalenten Chromosomen von *erminea* und *vinula* in der zweiten Reifungsteilung aufweisen. Da nun bei vollständig fehlender Affinität zwischen den artfremden Chromosomen die Zahl derselben im Bastard bei der Reifungsteilung auf 49 (=28+21) gesteigert sein müsste, so können in unserer Platte von den 45 Chromosomen höchstens 4 bivalent sein, alle übrigen univalent. Dies stimmt auch sehr gut mit den Grössenverhältnissen, wenn auch eine präzise Angabe der 4 bivalenten infolge der verschiedenen Grösse der Chromosomen der Eltern nicht möglich ist. Jedenfalls kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Affinität zwischen den *erminea*- und *vinula*-Chromosomen in sehr zahlreichen Spermatozyten eine äusserst geringe ist, und die artfremden Chromosomen demzufolge mit wenigen Ausnahmen keine Konjugation eingehen und also noch in der ersten Reifungsteilung als univalent auftreten. Für diese Auffassung spricht auch das Studium der Seitenansichten der ersten Reifungsspindel in den Präparaten. In der Fig. 8 sind einige derartige abgebildet. In der



Fig. 8. *Dicr. erminea* × *vinula*. Erste Reifungsteilung.

ganzen Kernspindel links sieht man sofort den Unterschied zwischen den 2 (eventuell 3) bivalenten und den übrigen unkonjugierten, univalenten Chromosomen; die Fig. d zeigt uns lauter univalente, die Figuren a und b resp. 2 und 1 zweiwertige, sonst nur einwertige Chromosomen.

Wie aus der Fig. 7 hervorgeht, ist die Chromosomenzahl in den Platten der ersten Reifungsteilung sehr verschieden. Der Unterschied zwischen 45 und 29 ist ja ein sehr bemerkenswerter. Kann derselbe nun ausschliesslich einer wechselnden Anzahl von konjugierenden Chromosomen zugeschrieben werden, d. h. haben wir es hier mit einer Parallelerscheinung zu dem in der Einleitung erwähnten Fall bei dem Rassenmischling *Sm. austauti* × *populi* zu tun, in welchem die Anzahl der konjugierenden Chromosomenpaare tatsächlich zwischen 23—28 schwankte. Es deuten wirklich mehrere Umstände darauf hin, dass die Konjugation auch bei dem jetzt vorliegenden Bastard sehr verschieden ausfallen kann. Vergleichen wir beispielsweise die beiden Platten mit 45 und 38 Chromosomen untereinander, so bemerken wir, dass diese eine weit grössere Anzahl Chromosomen besitzt, die in bezug auf Grösse recht gut mit den bivalenten Chromosomen der Elternarten übereinstimmen, während jene Platte dagegen nur sehr wenige derselben aufweisen kann. Dieses Verhalten zwischen der Anzahl der ein- und zweiwertigen Chromosomen und der totalen Chromosomenzahl in den beiden Platten, würde also die Folgerung gestatten, dass in der Zelle mit 38 Chromosomen tatsächlich 11 konjugiert und demzufolge die Grösse der bivalenten Chromosomen erreicht hätten, während in der anderen Platte nur 4 die Konjugation eingegangen wären.

Wäre die Spermatogenese unseres Bastards in ihren Hauptzügen sonst normal, so würde ich nicht zögern diesen Schluss zu ziehen, aber wie ich sofort zeigen werde, liegen die Verhältnisse hier nicht so, dass ein solcher Schluss berechtigt erscheint.

Aus den Figuren 7 und 8 geht klar hervor, dass neben der mangelnden Affinität, die eine Konjugation der artfremden Chromosomen verhindert, ein entgegengesetzter Prozess

stattfinden kann, der gerade eine Verschmelzung der Chromosomen hervorruft. In sehr zahlreichen Platten findet man nämlich einen oder mehrere Chromatinklumpen, die sehr viel grösser als die bivalenten Chromosomen von *vinula* sind und also unmöglich durch eine Konjugation der *erminea*- und *vinula*-Chromosomen entstanden sein können. Diese Chromatingebilde sind offenbar aus einem Zusammenfluss der chromatischen Substanz hervorgegangen, worauf ihre oft eigentümliche Form auch deutet. Man kann sie deshalb meistens von den nicht deformierten Chromosomen unterscheiden. In den Platten mit 40, 35 und 29 Chromosomen fallen sie sofort auf. Auch in den Seitenansichten der Kernspindeln sind sie sowohl durch ihre Grösse (Fig. 8 e, g, h), die bedeutend diejenige der stärkeren *vinula*-Chromosomen (Fig. 2) übertrifft, als durch ihre Form (Fig. 8 c, f) leicht zu entdecken.

Wenn wir diese Verhältnisse berücksichtigen, scheint es durchaus nicht unwahrscheinlich, dass in den Platten mit 38 und 32 Chromosomen einige der grossen Chromosomen ihr Volumen nicht einer stattgefundenen Konjugation, sondern einer Chromatolyse zu verdanken haben, und dass sie eigentlich garnicht als Chromosomen, sondern richtiger als Chromatinklumpen zu bezeichnen wären. Ihre Grösse gibt uns hier keinen sicheren Anhaltspunkt und die Entscheidung ist, wie gesagt, in jedem einzelnen Fall nicht möglich, aber die sehr stark schwankende Chromosomenzahl und das häufige Vorkommen von grossen Chromatinklumpen in den Reifungsteilungen berechtigt zu der Vermutung, dass auch 2—3 von den kleineren Chromosomen zusammenfliessen können und auf solche Weise Chromatinklumpen entstehen, die in bezug auf Grösse den bivalenten Chromosomen äusserst ähnlich sind.

Nach eingehendem Studium der Präparate bin ich also zu dem Schluss gekommen, dass die haploide Chromosomenzahl bei unserem Bastard *erstens* von der etwas schwankenden Anzahl der konjugierenden artfremden Chromosomen und *zweitens* von der Zahl der Chromosomen, die, einer Chromatolyse unterworfen, mit einander verschmelzen und

grössere oder kleinere Chromatinklumpen bilden, abhängig ist.

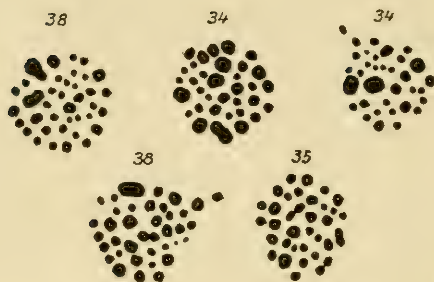


Fig. 9. *Dicr. erminea* × *vinula*. Aequatorialplatten der zweiten Reifungsteilung.

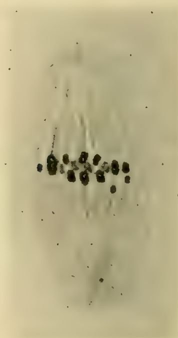


Fig. 10. *Dicr. erminea* × *vinula*. Zweite Reifungsteilung.

In der zweiten Reifungsteilung finden wir — wie dies häufig bei der Mischlingsspermatogenese der Fall ist — noch weit zahlreichere und hochgradigere Anomalien als in der ersten. Die Kernspindeln (Fig. 10) sind meistens wenig regelmässig gebaut, was ein Studium der Chromosomenverhältnisse sehr erschwert. Es ist deshalb auch sehr schwer die Anzahl der über und dicht an einander liegenden, sich schlecht färbenden Chromosomen exakt festzustellen. Mehr als 38 (Fig. 9) habe ich nicht zählen können, bezweifle aber nicht, dass eine grössere Anzahl nachgewiesen werden kann. 34 und 35 sind sehr häufige Zahlen. Die Verminderung im Vergleich mit der ersten Reifungsteilung möchte ich ausschliesslich der Chromatolyse zuschreiben. Wie die Fig. 9 zeigt, enthalten fast alle Platten einige Chromatinklumpen.

Ausser der Chromatolyse von mehreren Chromosomen kommen noch andere Anomalien vor, die ich schon bei den *Pygæra*-Bastarden beschrieben habe. So trennen sich z. B. die Tochterzellen nach der ersten Reifungsteilung nicht vollständig voneinander, sondern die Spermatozyten II. Ordnung sind mit einer Plasmabrücke vereinigt. Wenn zwei solche Zwillingszellen sich dann zur Teilung vorbereiten, so

üben die Kernspindeln Einfluss aufeinander, und die Chromosomen scheinen von der einen Zelle in die andere hinüberwandern zu können. Zu dieser Annahme berechtigt der Umstand, dass die Chromosomen sehr oft in der Plasmabrücke liegen. Die Platte rechts oben und links unten in der Fig. 9 zeigen auch, wie die Chromosomen von der Nachbarzelle angezogen werden, so dass die Platte ihre charakteristische kreisrunde Form verliert. Zuweilen können zwei Platten so dicht aneinander liegen, dass es unmöglich ist die Angehörigkeit der Chromosomen zu der einen oder der anderen zu bestimmen. Im übrigen verweise ich auf die Beschreibungen und Abbildungen solcher Anomalien in meiner *Pygæra*-Arbeit.

Die Metamorphose der Spermatiden scheint nur selten einen normalen Verlauf zu haben. Man findet zahlreiche Zysten mit Spermatiden, die sowohl Chromatolyse als Plasmolyse zeigen. Bei dem Zerfallen der Zelle erhält sich der Achsenfaden sehr lange, und noch nachdem alle Zellen einer Zyste schon in eine Masse mit verschieden grossen Chromatinkugeln verwandelt sind, kann man die Achsenfäden ganz deutlich unterscheiden. Normale Spermatozoen werden wohl nur selten gebildet. Hiermit stimmt auch gut überein, dass Versuche durch Rückkreuzung des Bastards mit den Elternarten Nachkommenschaft zu erzielen meistens gescheitert sind. Mir gelang es aus zwei Kreuzungen nicht mehr als eine Raupe zu erhalten, die als halberwachsen starb.

Allgemeines.

Aus der Schilderung der Spermatogenese des Mischlings *erminea* × *vinula* geht also hervor, dass die artfremden Chromosomen noch in den Spermatogonien sowie in den somatischen Zellen vollständig harmonisch zusammenwirken. Erst in der Phase, wenn bei den reinen Elternarten die homologen väterlichen und mütterlichen Chromosomen mit einander konjugieren, treten die ersten Störungen auf, indem unter den zusammengebrachten *erminea*- und *vinula*-Chromosomen nur vereinzelte derselben die Konjugation eingehen. Dies hindert aber nicht, dass daneben einige oder mehrere der artfremden Chromosomen miteinander verschmelzen, wo-

durch grosse Chromatinklumpen entstehen. Schon das Volumen dieser Klumpen beweist klar, dass sie nicht durch Konjugation zwischen einem *erminea-* und einem *vinula-*Chromosom entstanden sind.

Wie soll nun diese eigenartige Verschmelzung von Chromosomen aufgefasst werden und welche sind die Bedingungen, unter denen sie erfolgt? Könnte man an eine Art Koppelung von Chromosomen denken, wie solche in der letzten Zeit besonders bei Hymenopteren aber neuerdings auch von Doncaster zwischen zwei Chromosomen des Schmetterlings *Biston hirtaria* gerade in der ersten Reifungsteilung beschrieben worden sind. Oder wäre es möglich, dass wir es mit einem Analogon zu der Bildung mehrwertiger Chromosomen durch Verschmelzung einwertiger in auf künstlichem Wege zur Entwicklung erregten Echinoideneiern zu tun hätten? Es scheint mir, dass keine Umstände vorhanden sind, die für eine solche Vermutung sprächen. Denn diese Koppelungen — wenn man sich überhaupt eine solche zwischen artfremden Chromosomen vorstellen könnte — müssten eine weit grössere Regelmässigkeit zeigen, die ja in unserem Fall durchaus nicht vorhanden ist. Meine schon im speziellen Teil ausgesprochene Ansicht, dass wir es mit einem pathologischen Prozess zu tun haben, scheint mir deshalb gut begründet, und es bleibt uns nur übrig auf die Natur und Ursachen desselben etwas näher einzugehen.

Mehrere Umstände deuten, wie gesagt, darauf hin, dass in unserem Fall verschieden weit vorgeschrittene Stadien einer *durch die Bastardierung hervorgerufenen Chromatolyse* vorliegen. In den Zellen mit pseudoamitotischen Teilungsfiguren ist der Prozess schon weit entwickelt; in den in der Fig. 7 abgebildeten Kernplatten und den Kernspindeln *c*, *e*, *f*, *g*, *h* der Fig. 8 befindet er sich dagegen in seinem ersten Anfang und äussert sich nur in ein paar in der Nähe von einander liegenden Chromosomen. Man könnte also, so lange die ganze Chromatinmasse noch nicht von der Chromatolyse ergriffen ist, von einer *partiellen Chromatolyse* reden.

Für diese Auffassung sprechen auch andere Anomalien der Mischlingsspermatogenese, die besonders in der zweiten

Reifungsteilung eine nicht seltene Erscheinung sind. Schon auf S. 14 wurde erwähnt, dass die Spermatozyten zweiter Ordnung häufig durch eine Plasmabrücke vereinigt sind, und dass die Chromosomen, nach ihrer Lage in dieser plasmatischen Verbindungsbahn zu urteilen, von der einen Zelle in die andere hinüberwandern können. Dieses Verbindungsplasma zeigt oft eine veränderte Struktur, und die Präparate machen den Eindruck, als ob das Plasma hier weit leichtflüssiger gewesen wäre. Es scheint also durchaus motiviert diese Anomalie als eine *Plasmolyse* zu bezeichnen, die in der Regel ein nach oder gleichzeitig mit der Chromatolyse stattfindendes Degenerationsstadium darstellt. Beide gipfeln in dem vollständigen Zerfall sämtlicher Zellen der ganzen Zyste, die dann von einer strukturlosen schwach körnigen Masse erfüllt ist. In dieser kann man nur vereinzelte grössere oder kleinere stark gefärbte Chromatintropfen und eine Fitze ebenfalls gut tingierter Achsenfäden unterscheiden.

Ähnliche chromatolytische Prozesse habe ich auch in der Spermatogenese anderer Lepidopteren-Bastarde gefunden, obgleich der Verlauf bei diesen nicht so klar und eindeutig war, wie in dem hier behandelten Fall. Die Chromatolyse scheint also in der Mischlingsspermatogenese keine Seltenheit zu sein, und sie kommt sowohl bei fertilen als auch bei sterilen Bastarden vor. Dennoch kann es keinem Zweifel unterliegen, dass Spermatozyten mit einer beginnenden Chromatolyse sich niemals zu funktionsfähigen Spermien entwickeln und also bei der Fortpflanzung keine Rolle spielen. Dass sie trotzdem bei fertilen Hybriden verhältnismässig häufig sein können erklärt sich dadurch, dass die Entwicklung der zahlreichen Zysten eines Hodens sehr verschieden ausfällt. Neben einer völlig normalen Zyste kann sich eine ganz degenerierte befinden.

Wodurch wird die Chromatolyse verursacht und weshalb äussert sie sich erst in dem Konjugationsstadium der Chromosomen und nicht schon früher? Die Antwort auf diese Fragen ist nicht leicht zu finden, und wir sind gezwungen dieselbe auf dem weiten Felde der Vermutungen zu suchen.

Es scheint mir jedoch, als ob wir für die Annahme, dass hier *eine Art von gegenseitiger Giftwirkung der spezifischen idioplasmatischen Stoffe der beiden Arten* vorliegt, eine gewisse Unterstützung finden könnten. Ich finde nämlich viele analoge Verhältnisse zwischen dem uns interessierenden Fall und den zahlreichen Transplantations- und Transfusionsversuchen, bei denen schädliche Einflüsse der artfremden Eiweissstoffe aufeinander einwandfrei festgestellt sind. Gewissermassen handelt es sich ja auch bei der Kreuzung um eine Transplantation. Die *vinula*-Chromosomen werden ja in das Ei von *erminea* transplantiert, und ganz wie bei den üblichen heteroplastischen Transplantationen die fremden Gewebe eine geringere oder grössere Affinität zu einander haben, ebenso können wir bei der Einführung fremder Chromosomen in ein Ei entweder eine harmonische oder disharmonische Verbindung mit verschiedenen Zwischenstufen erwarten.

Die Analogien scheinen mir sogar sehr weitgehend zu sein. So gelingt es bekanntlich mit relativer Leichtigkeit Ovarien und Hoden derselben Schmetterlingsart zu vertauschen, und beide entwickeln sich in der neuen somatischen Umgebung vorzüglich. Dagegen gelingt es nicht die Gonaden einer Art in dasselbe Geschlecht einer verwandten Art oder Rasse zu transplantieren; die rassefremde Gonade zerfällt sofort und wird von dem Empfänger allmählich resorbiert. Auch die bekannten Bluttransfusionsversuche bieten für unsere Frage vieles von Interesse, weil sie ja bei verschiedener Blutverwandtschaft der Versuchstiere ganz verschieden ausfallen. Das Blut einer Tierart in das Blut einer fremden Spezies eingespritzt kann bekanntlich den Tod hervorrufen, weil die Lysine des Spenderblutes die Blutkörperchen des Empfängers zerstören und auf solche Weise den Sauerstoffumsatz verhindern. Bei Individuen derselben Art oder ganz nahe verwandter Formen treten diese schädlichen Einflüsse einer Transfusion nicht auf, weil die Lysine die Blutzellen der eigenen Art gar nicht oder nur unbedeutend angreifen. Bekanntlich gibt es alle Abstufungen zwischen den völlig unschädlichen und den tötlichen Transfusionen, und ein Analogon

hierzu finden wir in der Präzipitinreaktion, die ja schon öfter als Gradmesser der Verwandtschaft verschiedener Tierfamilien Verwendung gefunden hat.

Es war ja a priori anzunehmen, dass wenn Blutzellen neben ihren rein physiologischen Eigenschaften, die allen Blutzellen zukommen, auch besondere spezifische Eigenschaften besitzen, die bei jeder Art mehr oder weniger verschieden sind, dies in noch weit höherem Grade der Fall mit den Keimzellen wäre, die ja die Anlagen sämtlicher Merkmale ihrer Art enthalten müssen. Injektionsversuche mit Spermatozoen bestätigen nun auch, dass diese ein spezifisches Serum in dem Blut des Empfängers bilden, in welchem die Spermatozoen der Spenderart rasch ihre Bewegung einbüssen.

Sehr interessante Experimente mit Spermatozoen verschiedener Arten hat Godlewski angestellt. Nachdem Godlewski zuerst festgestellt hatte, dass die Befruchtung der Echinideneier durch Sperma des Wurmes *Chaetopterus pergamentaceus* und des Mollusken *Dentalium dentale* stattfinden kann, und die Entwicklung dieser heterogen befruchteten Eier unter gewissen Umständen sogar ziemlich weit fortschreitet, fügte er den Echinideneiern ein Gemisch von artgleichem Echiniden-Sperma und Spermatozoen von *Chaetopterus* zu und fand hierbei, dass die artfremden Spermatozoen auf einander eine antagonistische Wirkung ausüben. Hierdurch wurden nicht nur die Spermien der beiden Arten getötet, sondern auch die Eier geschädigt, und letztere zeigten niemals die geringste Spur einer Befruchtung. Ganz ähnliche Resultate erzielte Godlewski bei demselben Versuch, wenn er das *Chaetopterus*-Sperma mit *Dentalium*-Spermatozoen ersetzte.

Die Versuche Godlewskis beweisen also, dass die Spermatozoen in systematischer Hinsicht weit entfernter Arten auf einander eine antagonistische Wirkung ausüben. Dagegen ergaben ähnliche Versuche mit Sperma nahe verwandter Arten, z. B. verschiedener Echiniden-Gattungen kein solches Resultat. Hier geschah die Befruchtung ganz normal trotz der Anwesenheit des fremden Spermas. Wenn wir aber beachten, dass die Spermatozoen als ganze, un-

beschädigte Zellen im Wasser frei herumschwimmen und also durch dieses von einander isoliert sind, so kann es uns nicht wundern, dass geringe Verschiedenheiten keine Wirkung haben, und dass es einer äusserst kräftigen Influenz bedarf um den Tod der weit von einander getrennten Zellen hervorzurufen. Es ist ausserdem eine bekannte Tatsache, dass die ektoplasmatische Schicht der lebenden Zelle einen grossen Widerstand gegen das Eindringen schädlicher Stoffe darbietet. In den Versuchen Godlewskis handelte es sich also um einen, wenn ich mich so ausdrücken darf, intercellulären Vorgang, während der chromatolytische Prozess unseres *Dicranura*-Bastards ein intracellulärer ist. Es ist also a priori höchst wahrscheinlich, dass die allergeringsten Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des Chromatins der beiden Arten genügen werden, einen so starken Reiz hervorzurufen, dass eine Chromatolyse die Folge ist. Ausserdem müssen wir ja voraussetzen, dass gerade die Chromosomen in erster Linie Depots der spezifischen Stoffe sind, während das Plasma und die übrigen Bestandteile der Zelle nur eine sekundäre Rolle als Träger der Artmerkmale spielen.

Alles scheint mir also dafür zu sprechen, dass wir es mit einem Fall zu tun haben, in dem zwei artfremde Eiweissverbindungen auf einander wie Gifte wirken, wie solche Fälle in der letzten Zeit auf verschiedenen Gebieten der Biologie konstatiert worden sind. Es würde also noch übrig bleiben zu erklären, weshalb dieser schädliche Einfluss sich erst zur Zeit der Reifungsteilungen manifestiert, während er sich in der Entwicklung des Somas und der Spermatogonien überhaupt nicht spüren lässt. Auch in diesem Punkte bieten uns die Transplantationsversuche und die verschiedenartige vegetative Affinität zwischen artfremden Geweben eine Parallele.

Es ist gelungen Transplantationen zwischen verschiedenen Teilen von *Bombinator igneus* und *Rana esculenta* auszuführen, und die zusammengefügten Teile gedeihen anfangs sehr gut. Sobald sie aber in ihrer Entwicklung soweit sind, dass die Blutzirkulation einsetzt, gehen sie stets zu Grunde. So lange die Zellen eine verhältnismässig selbständige und von einander unabhängige Existenz haben, gedeihen sie also

sowohl in dem Anteil des Empfängers als des Spenders gut, sobald aber intimere physiologische Relationen zwischen den artfremden Geweben eintreten, ist die Harmonie vollständig gestört.

Ganz analog verhalten sich auch die Chromosomen in unserem Bastard. So lange sie nur in derselben Zelle vereinigt sind, ohne direkte Beziehungen zu einander zu haben, gedeihen sie gut, sobald sie sich aber auf die Konjugation vorbereiten, treten die Störungen auf, indem die antagonistische Wirkung der artfremden Chromatinmassen eine Chromatolyse hervorruft. In dieser Phase der Spermatogenese finden offenbar sehr wichtige Prozesse in der Zelle statt, und dass diese in den Chromosomen sehr erheblich sind, geht schon aus ihren schnell auf einander folgenden Veränderungen in bezug auf Form und Färbbarkeit während der Synapsis, des Bukettstadiums, der Achromatisierung und der Diakinese hervor.

Es liegen bis jetzt verhältnismässig wenige Untersuchungen über das Verhalten der Chromosomen bei Hybriden vor. Nur die durch artfremdes Sperma befruchteten Echiniden-Eier wurden eingehender untersucht. Aber ganz besonders mangelhaft sind unsere Kenntnisse über das Verhalten der Chromosomen bei der Gametogenese von Mischlingen. Poll hat zwar sowohl die Ovo- als die Spermatogenese verschiedener Vertebratenmischlinge, speziell Vogelbastarde, untersucht. Sein Interesse war aber in erster Linie auf den histologischen und morphologischen Bau der Keimdrüsen gerichtet, während die rein zytologischen Fragen mehr in den Hintergrund traten, ein Verhältnis, das in dem für alle Chromosomenfragen sehr ungünstigen Untersuchungsmaterial seine Erklärung findet. Beiläufig erwähnt Poll jedoch, dass in den Keimzellen der Mischlingshoden Verklumpung der Chromosomen vorkam, und dass die Störungen im allgemeinen erst zur Zeit der Reifungsteilungen auftraten, nur ausnahmsweise schon in den jungen Spermatozyten.

Guyer hat in den Spermatozyten von Taubenmischlingen Eigentümlichkeiten feststellen können, die nur durch Störungen der normalen Konjugation der artfremden Chro-

mosomen erklärt werden können. Das für spermatogenetische Untersuchungen sehr schlecht geeignete Material gestattete aber nicht ein exaktes Zählen der Chromosomen. Daneben kam aber eine andere Anomalie häufig vor, die sich in Bildung von Doppelspindeln in den Spermatozyten äusserte. In denselben erblickt Guyer den Ausdruck eines gewissen Antagonismus zwischen den artfremden Chromosomengarnituren. Die Verhältnisse sind hier sehr kompliziert, und die grösste Schwierigkeit bieten meiner Ansicht nach die 3—4 Zentrosomen. Es wird allgemein angenommen, dass die Zentrosomen von dem befruchtenden Spermatozoon ins Ei gebracht werden, also immer paternell sind. Die parthenogenetischen Eier beweisen aber, dass das Ei auch Zentrosomen entwickeln kann. Die Abstammung der Zentrosomen in den normal befruchteten Eiern kann also kaum als definitiv klargelegt betrachtet werden, und unter solchen Umständen ist der Gedanke, dass bei Hybriden auch ein gewisser Antagonismus zwischen den Zentrosomen vorhanden sein könnte, nicht ohne weiteres abzuweisen.

Indessen kann der Antagonismus zwischen den artfremden Chromosomen weit kräftiger als in dem von mir untersuchten Fall sein und schon kurz nach der Befruchtung zum Ausdruck kommen. Dies beweisen die zahlreichen Versuche, Echiniden-Eier durch Sperma anderer Ordnungen und Klassen zu befruchten. Die Chromosomenverhältnisse solcher heterogen befruchteter Echiniden-Eier hat Baltzer ganz besonders eingehend studiert, wobei er feststellen konnte, dass die vom Spermatozoon ins Ei gebrachten Chromosomen entweder alle oder zum grössten Teil in verschiedenen Entwicklungsstadien eliminiert werden. Die Elimination kann schon während der ersten Furchungsteilungen stattfinden. Die Ursachen hierzu sucht Baltzer darin, dass die Chromosomen in dem fremden Plasma nicht die natürlichen Relationen finden und deshalb die Fähigkeit sich rechtzeitig zu spalten verlieren. Sie werden demzufolge als Chromatinbrocken auf die Tochterzellen unregelmässig verteilt und zerfallen schliesslich. Bei anderen Bastarden vertragen sich die Chromosomen gut und teilen sich auch normal bis die

Gastrulation vorbereitet wird. Erst dann findet die Elimination der paternellen Chromosomen statt, und dies erklärt sich nach Baltzer dadurch, dass bei den Chromosomen anfangs nur generelle Qualitäten vorhanden sind ihre spezifischen Eigenschaften sich dagegen erst später entwickeln. Erst zu dieser Zeit tritt also die antagonistische Wirkung der artfremden Umgebung auf, und die paternellen Chromosomen gehen in der fremden Umgebung zu Grunde. Dasselbe Schicksal trifft meistens auch die maternellen Chromosomen, aber in einigen Fällen erholen sich diese dennoch, und der Keim entwickelt sich sodann in matrokliner Richtung. — Offenbar ist die Elimination in den beiden von Baltzer beschriebenen Fällen, — möge sie während der Karyokinese in der Form von ganzen Chromosomen oder in der reifen Blastula als ein Ausstossen von ungeformtem Chromatin aus dem Ruhekern geschehen — ein Resultat einer antagonistischen Wirkung des artfremden Cytoplasmas oder des heterogenen Chromatins auf die zu Zerfall verurteilten Chromosomen.

Wir kennen eine ganze Reihe von Abstufungen dieser antagonistischen Wirkung. In dem extremsten Fall zerfällt das Spermatozoon sogleich im Plasma des Eies, das entweder auch zu Grunde geht oder infolge des Reizes, der das eingedrungene Spermatozoon hervorgerufen hat, sich parthenogenetisch entwickelt. Bei den von Godlewski S. 19 beschriebenen Fällen findet die Chromatinelimination etwas später d. h. gleich nach der Kopulation des *Chaetopterus*-Sperma-Kerns mit dem Eikern des Echiniden statt. Sodann folgen die Fälle Baltzers, in denen die Elimination während der ersten Furchungsteilungen erfolgt, und weiter die von demselben Forscher festgestellte Ausstossung des Chromatins aus den Ruhekernen der Blastula. Bei meinen *Pygæra*-Kreuzungen konnte ich in mehreren Kombinationen konstatieren, dass die Eier sich ganz gleichmässig bis zu einem bestimmten Stadium entwickelten, sodann aber alle zu Grunde gingen. Hier kommt der Tod aber sehr viel später, wenn die Organbildung schon weit vorgeschritten ist. Obgleich mein für zytologische Untersuchungen konservier-

tes Material solcher Entwicklungsstadien noch nicht untersucht ist, scheint es mir nicht zu kühn die Vermutung auszusprechen, dass auch hier eine Giftwirkung der idioplasmatischen Substanzen der verschiedenen Arten die Ursache des Todes ist und vielleicht auch in chromatolytischen Prozessen zum Ausdruck kommt. Schliesslich folgen in der Reihe diejenigen Bastarde deren Soma sich tadellos entwickelt, bei denen aber die Chromosomenaffinität fehlt und chromatolytische Erscheinungen erst bei den Reifungsteilungen der Spermatozyten auftreten. In dieser letzten Gruppe können wir wieder verschiedene Abstufungen zwischen dem vollständigen Fehlen der Affinität und der Konjugation aller Chromosomen unterscheiden, wie einige von mir untersuchte Rassenmischlinge zeigen. Weitere Studien auf diesem Gebiete werden gewiss die Lücken in der Reihe ausfüllen und unsere Kenntnisse von den Störungen bei der heterogenen Befruchtung und Entwicklung sowie der Bastardgametogenese erweitern.

Zusammenfassung.

Die haploide Chromosomenzahl beträgt bei *Dicranura vinula* **21** bei *D. erminea* **28**.

Bei dem Bastard wechselt die Anzahl der Chromosomen in der ersten Reifungsteilung zwischen **29** und **45**. Diese Fluktuationen sind abhängig:

1:o von der wechselnden Anzahl der konjugierenden Chromosomen.

2:o von der Verschmelzung einzelner Chromosomen miteinander.

Die Chromosomenverschmelzung ist wahrscheinlich ein chromatolytischer Prozess, der durch die gegenseitige antagonistische Wirkung der spezifisch verschiedenen idioplasmatischen Substanzen hervorgerufen wird.

Dass alle Zellen mit der diploiden Chromosomenzahl vollständig normal sind, und die Störungen erst zur Zeit der Pseudoreduktion eintreten, erklärt sich dadurch, dass die Chromosomen vor und während der Konjugation eingreifen-

den Veränderungen unterworfen sind und die Relationen zwischen den artfremden Chromosomen ausserdem intimer werden, wodurch die Disharmonie zum Ausdruck kommt.

Plasmolytische Vorgänge kommen neben den chromatolytischen häufig während der zweiten Reifungsteilung und der Metamorphose der Spermatiden vor.

Normale Spermien scheinen selten zu sein.

Zitierte Litteratur.

Baltzer, F. 1910. Über die Beziehungen zwischen dem Chromatin und der Entwicklung und Vererbungsrichtung bei Echinodermenbastarden. Arch. f. Zellforsch. Bd. 5. S. 497—620. 5 Taf.

Doncaster, L. siehe Harrison.

Federley, Harry. 1913. Das Verhalten der Chromosomen bei der Spermatogenese der Schmetterlinge *Pygæra anachoreta*, *curtula* und *pigra* sowie einiger ihrer Bastarde. Zeitschr. f. induktive Abstammungs- und Vererbungslehre. Bd. 9. S. 1—110. Taf. 1—4.

—»— 1914. Ein Beitrag zur Kenntnis der Spermatogenese bei Mischlingen zwischen Eltern verschiedener systematischer Verwandtschaft. Öfversigt Finska Vet. Soc. Förh. Bd. LVI, A N:o 13, 28 S.

—»— 1915. Chromosomenstudien an Mischlingen. I. Die Chromosomenkonjugation bei der Gametogenese von Smerinthus populi var. austauti × populi. Ein Beitrag zur Frage der Chromosomenindividualität und der Gametenreinheit. Ibid. Bd. LVII, A N:o 26, 36 S.

Godlewski, Emil jun. 1911. Studien über die Entwicklungserregung. I. Kombination der heterogenen Befruchtung mit der künstlichen Pathenogenese. II. Antagonismus der Einwirkung des Spermas von verschiedenen Tierklassen. Archiv Entw.-Mech. d. Organ. Bd. 33. S. 196—254. 3 Taf.

Guillemot, M. A. 1856. Notice sur une hybridation des Dicranura vinula et erminea. Ann. Soc. entomol. de France. Ser. III, Tome 4, p. 29—32.

Guyer, M. F. 1900. Spermatogenesis of normal and hybrid pigeons. Chicago.

—»— 1903. The germ cell and the results of Mendel. Cincinnati Lancet Clinic.

Harrison, J. W. H. and Doncaster, L. 1914. On Hybrids between Moths of the Geometrid Sub-Family Bistoninae, with an Account of the Behaviour of the Chromosomes in Gameto-

genesis in Lycia (Biston) Hirtaria, Ithysia (Nyssia) Zonaria and in their Hybrids. Journal of Genetics vol. III, p. 229—248. Pl. XVII—XVIII.

Poll, Heinrich. 1906. Der Geschlechtsapparat der Mischlinge von *Cairina moschata* (L.) ♂ und *Anas boschas* var. *dom.* L. ♀. Sitzungsber. d. Ges. Naturforsch. Freunde zu Berlin. 1906. S. 4—7.

—»— 1908. Mischlingsstudien III: System und Kreuzung. Ibid. S. 127—139.

—»— 1910. Keimzellenbildung bei Mischlingen (Mischlingsstudien IV). Ergänzungsheft d. Anat. Anz. Bd. 37. S. 32—57. 3 Taf.

—»— 1911. Mischlingsstudien V: Vorsamenbildung bei Mischlingen. Archiv f. mikr. Anat. II. Abt. für Zeugungs und Vererbungslehre. Bd. 77. S. 210—239. 1 Taf.

—»— 1911. Mischlingsstudien VI: Eierstock und Ei bei fruchtbaren und unfruchtbaren Mischlingen. Ibid. Bd. 78. S. 63—127. 4 Taf.

Poll, H. und Tiefensee, Walter. 1907. Mischlingsstudien: Die Histologie der Keimdrüsen bei Mischlingen. Sitzungsber. d. Ges. Nat. Fr. Berlin. S. 157—167. 2 Taf.

Erklärung der Figuren.

Die Figuren sind mit dem apochromatischen Objektiv, Homog. Immersion, 1,5 mm Brennweite und dem Kompensationsokular 12 von Zeiss und den Zeiss'schen Zeichenapparaten auf Objekttischhöhe bei einer Tubuslänge von 160 mm gezeichnet. Die Vergrösserung beträgt also ungefähr × 2000.



ÖFVERSIGT

AF

FINSKA VETENSKAPS-SOCIETETENS

FÖRHANDLINGAR.

LVII.

1914—1915.



A. MATEMATIK OCH NATURVETENSKAPER.



HELSINGFORS 1915.

Pris 7 mark 50 p:i.


MBL WHOI Library - Serials
5 WHSE 04372